



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120153326 A

(43) 申请公布日 2025. 06. 13

(21) 申请号 202380076750.4

(22) 申请日 2023.10.26

(30) 优先权数据

2022-178903 2022.11.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038633 2023.10.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/101166 JA 2024.05.16

(71) 申请人 东京毅力科创株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 小野健太 中根由太 熊仓翔

西塚哲也 本田昌伸

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

专利代理师 王艳波 李文颖

(51) Int.Cl.

G03F 7/26 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/32 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

H01L 21/31 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

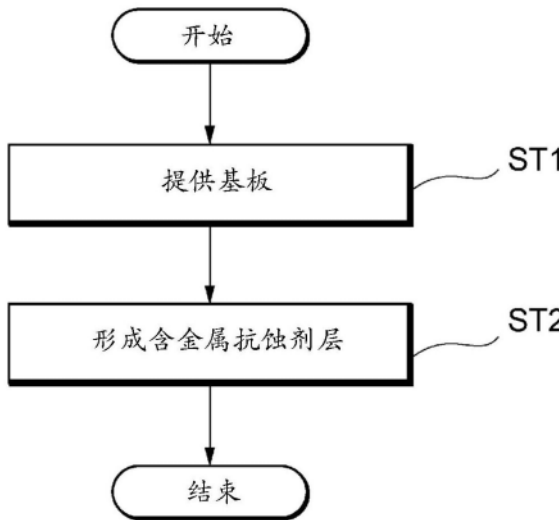
权利要求书3页 说明书24页 附图11页

(54) 发明名称

基板处理方法、含金属抗蚀剂形成用组合
物、含金属抗蚀剂和基板处理系统

(57) 摘要

提供一种基板处理方法。该方法具有：(a) 提供具有底膜的基板的工序；和 (b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。



1. 一种基板处理方法, 具有:
 - (a) 提供具有底膜的基板的工序; 和
 - (b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。
2. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述含金属前体包含具有胺基和/或烷氧基的化合物 (α) 。
3. 根据权利要求2所述的基板处理方法, 其中,
所述化合物 (α) 包含化合物 ($\alpha 1$), 所述化合物 ($\alpha 1$) 包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。
4. 根据权利要求3所述的基板处理方法, 其中,
所述化合物 ($\alpha 1$) 包含Sn。
5. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述感光性基团包含选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ 组成的组中的至少一种基团, 其中, x 表示0到2的整数, y 表示1到3的整数。
6. 根据权利要求2所述的基板处理方法, 其中,
所述多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物 (β) 。
7. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
在所述 (b) 的工序中, 进一步使用选自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。
8. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述 (b) 的工序包括:
 - (b1) 向所述底膜上供给包含所述含金属前体的气体, 形成含金属前体膜的工序; 和
 - (b2) 向所述含金属前体膜供给包含所述多官能化合物的气体, 由所述含金属前体膜形成所述含金属抗蚀剂膜的工序。
9. 根据权利要求8所述的基板处理方法, 其中,
多次重复所述 (b1) 和 (b2) 的工序。
10. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述 (b) 的工序包括使用包含所述含金属前体和所述多官能化合物的混合气体来形成所述含金属抗蚀剂膜。
11. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述含金属前体包含金属络合物, 所述金属络合物包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。
12. 根据权利要求11所述的基板处理方法, 其中,
所述多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物 (β) 。
13. 根据权利要求11所述的基板处理方法, 其中,
所述 (b) 的工序包括:
在所述底膜上涂布包含所述含金属前体和所述多官能化合物的溶液的工序; 和
加热被涂布的所述溶液来形成含金属抗蚀剂膜的工序。

14. 根据权利要求1所述的基板处理方法, 其中,
所述基板处理方法进一步包括:

(c) 在所述 (b) 的工序之后对所述基板进行曝光, 在所述含金属抗蚀剂膜形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序; 和

(d) 对所述基板进行显影, 从所述含金属抗蚀剂膜选择性除去所述第二区域的工序。

15. 根据权利要求14所述的基板处理方法, 其中,

在所述 (d) 的工序中, 通过包含弱酸的显影气体或显影液除去所述第二区域。

16. 根据权利要求15所述的基板处理方法, 其中,

所述弱酸包含酸解离常数 pK_a 小于16的有机酸。

17. 根据权利要求16所述的基板处理方法, 其中,

所述有机酸包含选自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯和唑组成的组中的至少一种。

18. 一种含金属抗蚀剂形成用组合物, 包含:

具有感光性基团的含金属前体; 和

多官能化合物,

所述含金属前体包含具有感光性基团以及胺基和/或烷氧基的化合物。

19. 一种含金属抗蚀剂, 包含分子中具有下式 (1) 所示的重复单元的化合物:

- (M-X-A-X) - (1)

上式 (1) 中, M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In, X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团, A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团。

20. 一种基板处理系统, 所述基板处理系统是具有一个或多个基板处理装置和控制部的基板处理系统,

所述控制部构成为对所述一个或多个基板处理装置执行以下控制:

(a) 提供具有底膜的基板的控制; 和

(b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的控制。

21. 一种显影方法, 包括:

(a) 提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序;

(b) 经由曝光掩模对所述含金属抗蚀剂进行曝光, 在所述含金属抗蚀剂形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序; 和

(c) 选择性除去所述第一区域和所述第二区域中的一个区域的工序,

所述 (a) 中的含金属抗蚀剂包含分子中具有下式 (1) 所示的重复单元的化合物:

- (M-X-A-X) - (1)

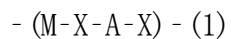
上式 (1) 中, M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In, X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团, A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团。

22. 一种蚀刻方法, 包括:

(a) 提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序, 其中, 所述含金属抗蚀剂具有至少一个开口; 和

(b) 经由所述开口蚀刻所述底膜的工序,

所述含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物：



上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团。

基板处理方法、含金属抗蚀剂形成用组合物、含金属抗蚀剂和 基板处理系统

技术领域

[0001] 本公开的示例性实施方式涉及基板处理方法、含金属抗蚀剂形成用组合物、含金属抗蚀剂和基板处理系统。

背景技术

[0002] 在专利文献1中,公开了在半导体基板上使用极紫外光(Extreme Ultra Violet 光,以下记为“EUV光”)形成可图案化的薄膜的技术。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2021-523403号公报

发明内容

[0006] 本公开提供了一种调节在基板上形成的含金属抗蚀剂膜的组成的技术。

[0007] 在本公开的一个示例性实施方式中,提供了一种基板处理方法,具有:(a)提供具有底膜的基板的工序;和(b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0008] 发明效果

[0009] 根据本公开的一个示例性实施方式,能够提供一种调节在基板上形成的含金属抗蚀剂膜的组成的技术。

附图说明

[0010] 图1是用于说明热处理系统的结构例的图。

[0011] 图2是用于说明等离子体处理系统的结构例的图。

[0012] 图3是用于说明电容耦合型等离子体处理装置的结构例的图。

[0013] 图4是用于说明液体处理系统的结构例的图。

[0014] 图5是表示本处理方法的流程图。

[0015] 图6是表示基板W的底膜UF一例的图。

[0016] 图7是表示基板W的底膜UF一例的图。

[0017] 图8是表示形成有含金属抗蚀剂膜RM的基板W的截面构造一例的图。

[0018] 图9是表示使用了ALD法的工序ST2一例的流程图。

[0019] 图10是表示使用了ALD法的工序ST2一例的流程图。

[0020] 图11是示意性表示在使用了ALD法的工序ST2中在基板W的表面产生的现象一例的图。

[0021] 图12是用于说明基板处理系统SS的结构例的框图。

[0022] 图13是表示方法MT的流程图。

[0023] 附图标记说明

[0024] 1…等离子体处理装置;2…控制部;10…等离子体处理腔室;11…基板支撑部;20…气体供给部;30…电源;100…热处理装置;102…处理腔室;120…载物台加热器;121…基板支撑部;141…气体喷嘴;200…控制部;300…液体处理装置;311…旋转吸盘;321…杯;331…处理液供给喷嘴;351…清洗液供给喷嘴;400…控制部;RM…含金属抗蚀剂膜;UF…底膜;W…基板。

具体实施方式

[0025] 以下,对本公开的各实施方式进行说明。

[0026] 在一个示例性实施方式中,提供一种基板处理方法,该基板处理方法具有:(a)提供具有底膜的基板的工序;和(b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0027] 在一个示例性实施方式中,含金属前体包含具有胺基和/或烷氧基的化合物(α)。

[0028] 在一个示例性实施方式中,化合物(α)包含化合物($\alpha 1$),化合物($\alpha 1$)包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。

[0029] 在一个示例性实施方式中,化合物($\alpha 1$)包含Sn。

[0030] 在一个示例性实施方式中,感光性基团包含选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0到2的整数,y表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团。

[0031] 在一个示例性实施方式中,多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。

[0032] 在一个示例性实施方式中,在(b)的工序中,进一步使用选自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。

[0033] 在一个示例性实施方式中,(b)的工序包括:(b1)向底膜上供给包含含金属前体的气体,形成含金属前体膜的工序;和(b2)向含金属前体膜供给包含多官能化合物的气体,由含金属前体膜形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0034] 在一个示例性实施方式中,多次重复(b1)和(b2)的工序。

[0035] 在一个示例性实施方式中,(b)的工序包括使用包含含金属前体和多官能化合物的混合气体来形成含金属抗蚀剂膜。

[0036] 在一个示例性实施方式中,含金属前体包含金属络合物,所述金属络合物包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。

[0037] 在一个示例性实施方式中,多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。

[0038] 在一个示例性实施方式中,(b)的工序包括在底膜上涂布包含含金属前体和多官能化合物的溶液的工序和加热被涂布的溶液来形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0039] 在一个示例性实施方式中,基板处理方法进一步包括:(c)在(b)的工序之后对基板进行曝光,在含金属抗蚀剂膜形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;和(d)对基板进行显影,从含金属抗蚀剂膜选择性除去第二区域的工序。

[0040] 在一个示例性实施方式中,在(d)的工序中,通过包含弱酸的显影气体或显影液除

去第二区域。

[0041] 在一个示例性实施方式中,弱酸包含pKa小于16的有机酸。

[0042] 在一个示例性实施方式中,有机酸包含选自醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二酮、碳酸烷基酯和唑组成的组中的至少一种。

[0043] 在一个示例性实施方式中,提供了一种含金属抗蚀剂形成用组合物,包含:具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物,所述含金属前体包含具有感光性基团以及胺基和/或烷氧基的化合物。

[0044] 在一个示例性实施方式中,提供一种含金属抗蚀剂,所述含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:

[0045] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0046] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0047] 在一个示例性实施方式中,提供一种基板处理系统,所述基板处理系统具有一个或多个基板处理装置和控制部,控制部构成为对一个或多个基板处理装置执行以下控制:(a)提供具有底膜的基板的控制;和(b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在底膜上形成含金属抗蚀剂膜的控制。

[0048] 在一个示例性实施方式中,提供一种显影方法,所述显影方法包括:(a)提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序;(b)经由曝光掩模对所述含金属抗蚀剂进行曝光,在所述含金属抗蚀剂形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;和(c)选择性除去所述第一区域和所述第二区域中的一个区域的工序,所述(a)中的含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:

[0049] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0050] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0051] 在一个示例性实施方式中,提供一种蚀刻方法,所述蚀刻方法包括:(a)提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序,其中,所述含金属抗蚀剂具有至少一个开口;(b)经由所述开口蚀刻所述底膜的工序,所述含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:

[0052] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0053] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0054] 下面,将参照附图详细描述本公开的各实施方式。另外,在各附图中对相同或同样的要素标注相同的符号,省略重复说明。只要没有特别说明,根据附图所示的位置关系说明上下左右等的位置关系。附图的尺寸比例不表示实际的比例,且实际的比例不限于图示的比例。

[0055] 本公开所涉及的基板处理方法可以由基板处理系统执行。在一个实施方式中,基

板处理系统是具有一个或多个基板处理装置和控制部的基板处理系统,控制部构成为对一个或多个基板处理装置执行以下控制:(a)提供具有底膜的基板的控制;和(b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在底膜上形成含金属抗蚀剂膜的控制。本公开所涉及的基板处理系统可包括热处理系统、等离子体处理系统、液体处理系统等。

[0056] <热处理系统的构成例>

[0057] 图1是用于说明热处理系统的构成例的图。在一个实施方式中,热处理系统包括热处理装置100和控制器200。热处理系统是基板处理系统的一例,热处理装置100是基板处理装置的一例。

[0058] 热处理装置100具有构成为可形成密闭空间的处理腔室102。处理腔室102例如是气密的筒状容器,构成为可调节内部的环境气体。在处理腔室102的侧壁设置有侧壁加热器104。在处理腔室102的顶壁(顶板)设置有顶加热器130。处理腔室102的顶壁(顶板)的顶面140形成为水平的平坦面,通过顶加热器130调节其温度。

[0059] 在处理腔室102内的下部侧设有基板支撑部121。基板支撑部121在其上具有支撑基板W的基板支撑面。基板支撑部121例如在俯视下形成为圆形,在水平形成的其表面(上面)上载置基板W。在基板支撑部121中埋设有载物台加热器120。该载物台加热器120能够加热载置在基板支撑部121上的基板W。另外,环组件(未图示)也可以以包围基板W的方式配置在基板支撑部121。环组件可包括一个或多个环形部件。通过将环组件配置在基板W的周围,能够提高基板W的外周区域的温度控制性。根据作为目的的热处理,环组件可以由无机材料或有机材料构成。

[0060] 基板支撑部121由设置在处理腔室102的底面的支柱122支撑在处理腔室102内。在支柱122的周向外侧设有能够垂直升降的多个升降销123。多个升降销123分别插通到设置在基板支撑部121的贯通孔中。多个升降销123沿周向隔开排列。多个升降销123的升降动作由升降机构124控制。当升降销123向基板支撑部121的表面突出时,可以在未图示的搬运机构与基板支撑部121之间进行基板W的交接。

[0061] 在处理腔室102的侧壁设置有具有开口的排气口131。排气口131经由排气管与排气机构132连接。排气机构132由真空泵和阀等构成,调节来自排气口131的排气流量。通过该排气机构132调节排气流量等,调节处理腔室102内的压力。另外,在处理腔室102的侧壁,在与排气口131开口的位置不同的位置,开关自由地形成有未图示的基板W的搬运口。

[0062] 另外,在处理腔室102的侧壁,在与排气口131和基板W的搬运口不同的位置设置有气体喷嘴141。气体喷嘴141向处理腔室102内供给处理气体。从基板支撑部121的中心部观察,气体喷嘴141设置在处理腔室102的侧壁且在排气口131的相对侧。即,气体喷嘴141在处理腔室102的侧壁上相对于通过基板支撑部121的中心部的垂直虚拟面与排气口131对称设置。

[0063] 气体喷嘴141形成为从处理腔室102的侧壁向处理腔室102的中心侧突出的棒状。气体喷嘴141的前端部从处理腔室102的侧壁例如水平地延伸。处理气体从在气体喷嘴141的前端开口的喷出口喷到处理腔室102内,沿着图1所示的点划线的箭头方向流动,从排气口131排气。另外,气体喷嘴41的前端部可以具有朝向基板W向斜下方延伸的形状,也可以具有朝向处理腔室102的顶面140向斜上方延伸的形状。

[0064] 另外,气体喷嘴141例如也可以设置在处理腔室102的顶壁。另外,排气口131也可

以设置在处理腔室102的底面。

[0065] 热处理装置100具有从处理腔室102的外侧与气体喷嘴141连接的气体供给管152。在气体供给管152的周围设置有用于加热气体供给管内的气体的配管加热器160。气体供给管152与气体供给部170连接。气体供给部170包括至少一个气体源和至少一个流量控制器。气体供给部可包括使液体状态的材料气化的气化器。

[0066] 控制部200处理使热处理装置100执行本公开中所述的各种工序的计算机可执行的指令。控制部200可构成成为控制热处理装置100的各要素执行本文所述的各种工序。在一个实施方式中,控制部200的一部分或全部可包括在热处理装置100中。控制部200可包括处理部200a1、存储部200a2和通信接口200a3。控制部200例如由计算机200a实现。处理部200a1可以构成成为通过从存储部200a2读取程序并执行所读取的程序来进行各种控制操作。该程序可以预先存储在存储部200a2中,也可以在需要时经由介质获取。所获取的程序存储在存储部200a2中,由处理部200a1从存储部200a2读取并执行。介质可以是计算机200a可读的各种存储介质,并且可以是连接到通信接口200a3的通信回路。处理部200a1也可以是CPU(Central Processing Unit)。存储部200a2可包括RAM(Random Access Memory)、ROM(Read Only Memory)、HDD(Hard Disk Drive)、SSD(Solid State Drive)或者它们的组合。通信接口200a3也可以经由LAN(Local Area Network)等通信回路与热处理装置100之间进行通信。

[0067] <等离子体处理系统的构成例>

[0068] 图2是用于说明等离子体处理系统的构成例的图。在一个实施方式中,等离子体处理系统包括等离子体处理装置1和控制器2。等离子体处理系统是基板处理系统的一例,等离子体处理装置1是基板处理装置的一例。等离子体处理装置1包括等离子体处理腔室(以下简称为“处理腔室”)10、基板支撑部11以及等离子体生成部12。等离子体处理腔室10具有等离子体处理空间。另外,等离子体处理腔室10具有用于将至少一种处理气体向等离子体处理空间供给的至少一个气体供给口和用于从等离子体处理空间排出气体的至少一个气体排出口。气体供给口与后述的气体供给部20连接,气体排出口与后述的排气系统40连接。基板支撑部11配置在等离子体处理空间内,具有用于支撑基板的基板支撑面。

[0069] 等离子体生成部12构成成为由供给到等离子体处理空间内的至少一种处理气体生成等离子体。在等离子体处理空间中形成的等离子体可以是电容耦合型等离子体(CCP:Capacitive Iycoupled Plasma)、电感耦合等离子体(ICP:Inductive Iycoupled Plasma)、ECR等离子体(Electron-Cyclotron-Resonance Plasma)、螺旋波激励等离子体(HWP:Helicon Wave Plasma)或者表面波等离子体(SWP:Surface Wave Plasma)等。此外,也可以使用包含交流(Alternating Current)等离子体生成部以及直流(Direct Current)等离子体生成部的各种类型的等离子体生成部。在一个实施方式中,在交流等离子体生成部中使用的交流信号(交流功率)具有100kHz~10GHz的范围内的频率。因此,交流信号包含射频(Radio Frequency)信号以及微波信号。在一个实施方式中,射频信号具有100kHz~150MHz的范围内的频率。

[0070] 控制部2处理使等离子体处理装置1执行本公开中所述的各种工序的计算机可执行的指令。控制部2可以构成成为控制等离子体处理装置1的各要素执行这里所述的各种工序。在一个实施方式中,控制部2的一部分或全部可包括在等离子体处理装置1中。控制部2

例如由计算机2a实现。控制部2也可包括处理部2a1、存储部2a2以及通信接口2a3。控制部2的各结构可以与上述控制部200(参照图1)的各结构相同。

[0071] 以下,对作为等离子体处理装置1的一例的电容耦合型的等离子体处理装置的构成例进行说明。图3是用于说明电容耦合型等离子体处理装置的构成例的图。

[0072] 电容耦合型等离子体处理装置1包括等离子体处理腔室10、气体供给部20、电源30以及排气系统40。此外,基板处理装置1包含基板支撑部11以及气体导入部。气体导入部构成为向等离子体处理腔室10内导入至少一种处理气体。气体导入部包含喷头13。基板支撑部11配置在等离子体处理腔室10内。喷头13配置在基板支撑部11的上方。在一个实施方式中,喷头13构成等离子体处理腔室10的顶部(ceiling)的至少一部分。等离子体处理腔室10具有由喷头13、等离子体处理腔室10的侧壁10a以及基板支撑部11限定的等离子体处理空间10s。等离子体处理腔室10接地。喷头13以及基板支撑部11与等离子体处理腔室10的框体电绝缘。

[0073] 基板支撑部11包括主体部111和环组件112。主体部111具有用于支撑基板W的中央区域111a和用于支撑环组件112的环形区域111b。晶片是基板W的一例。主体部111的环形区域111b在俯视下包围主体部111的中央区域111a。基板W配置在主体部111的中央区域111a上,环组件112以包围主体部111的中央区域111a上的基板W的方式配置在主体部111的环形区域111b上。因此,中央区域111a也被称为用于支撑基板W的基板支撑面,环形区域111b也被称为用于支撑环组件112的环支撑面。

[0074] 在一个实施方式中,主体111包括基座1110和静电吸盘1111。基台1110包括导电部件。基台1110的导电性部件可以作为下部电极发挥作用。静电吸盘1111配置在基台1110上。静电吸盘1111包括陶瓷部件1111a和配置在陶瓷部件1111a内的静电电极1111b。陶瓷部件1111a具有中央区域111a。在一个实施方式中,陶瓷部件1111a还包括环形区域111b。另外,环形静电吸盘或环形绝缘部件等包围静电吸盘1111的其他部件也可以具有环形区域111b。在这种情况下,环组件112可以配置在环形静电吸盘或环形绝缘部件上,并且可以同时配置在静电吸盘1111和环形绝缘部件上。另外,连接到后述的射频电源31和/或直流电源32的至少一个射频/直流电极也可以配置在陶瓷部件1111a内。在这种情况下,至少一个射频/直流电极作为下部电极发挥功能。后述的偏压射频信号和/或直流信号被提供给至少一个射频/直流电极的情况下,射频/直流电极也被称为偏压电极。另外,基台1110的导电性部件和至少一个射频/直流电极也可以作为多个下部电极发挥功能。另外,静电电极1111b也可以作为下部电极发挥功能。因此,基板支撑部11包括至少一个下部电极。

[0075] 环组件112包括一个或多个环形部件。在一个实施方式中,一个或多个环形部件包括一个或多个边缘环和至少一个覆盖环。边缘环由导电材料或绝缘材料形成,覆盖环由绝缘材料形成。

[0076] 另外,基板支撑部11也可包括调温模块,该调温模块构成为将静电吸盘1111、环组件112和基板中的至少一个调节到目标温度。调温模块可包括加热器、传热介质、流路1110a或它们的组合。在流路1110a中流过诸如盐水或气体之类的传热流体。在一个实施方式中,流路1110a形成在基台1110内,一个或多个加热器设置在静电吸盘1111的陶瓷部件1111a内。另外,基板支撑部11也可包括传热气体供给部,该传热气体供给部构成为向基板W的背面与中央区域111a之间的间隙供给传热气体。

[0077] 喷头13构成为向等离子体处理空间10s内导入来自气体供给部20的至少一种处理气体。喷头13具有至少一个气体供给口13a、至少一个气体扩散室13b以及多个气体导入口13c。向气体供给口13a供给的处理气体通过气体扩散室13b从多个气体导入口13c导入等离子体处理空间10s内。此外,喷头13包含至少一个上部电极。此外,气体导入部除了喷头13以外,可以包含安装于在侧壁10a上形成的一个或者多个开口部的一个或者多个侧面气体注入部(SGI:Side Gas Injector)。

[0078] 气体供给部20可以包含至少一个气体源21以及至少一个流量控制器22。在一个实施方式中,气体供给部20构成为从分别对应的气体源21经由分别对应的流量控制器22向喷头13供给至少一种处理气体。各流量控制器22例如可以包含质量流量控制器或者压力控制式的流量控制器。而且,气体供给部20可以包含对至少一种处理气体的流量进行调制或者脉冲化的一个或多个流量调制设备。

[0079] 电源30包括射频电源31,射频电源31经由至少一个阻抗匹配电路耦合到等离子体处理腔室10。射频电源31被构成为向至少一个下部电极和/或至少一个上部电极提供至少一个射频信号(射频功率)。由此,由供给至等离子体处理空间10s的至少一种处理气体形成等离子体。因此,射频电源31可以起到等离子体生成部12的至少一部分的作用。另外,通过向至少一个下部电极供给偏压射频信号,在基板W上产生偏压电位,能够将形成的等离子体中的离子成分引入基板W。

[0080] 在一个实施方式中,射频电源31包含第一射频生成部31a以及第二射频生成部31b。第一射频生成部31a构成为经由至少一个阻抗匹配电路与至少一个下部电极和/或至少一个上部电极耦合,生成等离子体生成用的源射频信号(源射频功率)。在一个实施方式中,源射频信号具有10MHz~150MHz的范围内的频率。在一个实施方式中,第一射频生成部31a也可以构成为生成具有不同频率的多个源射频信号。所生成的一个或多个源射频信号供给至至少一个下部电极和/或至少一个上部电极。

[0081] 第二射频生成部31b构成为经由至少一个阻抗匹配电路与至少一个下部电极耦合,生成偏压射频信号(偏压射频功率)。偏压射频信号的频率可以与源射频信号的频率相同或不同。在一个实施方式中,偏压射频信号具有比源射频信号的频率低的频率。在一个实施方式中,偏压射频信号具有100kHz~60MHz的范围内的频率。在一个实施方式中,第二射频生成部31b也可以构成为生成具有不同频率的多个偏压射频信号。所生成的一个或多个偏压射频信号供给至至少一个下部电极。此外,在各种实施方式中,源射频信号以及偏压射频信号之中的至少一种可以被脉冲化。

[0082] 此外,电源30也可以包含与等离子体处理腔室10耦合的直流电源32。直流电源32包含第一直流生成部32a以及第二直流生成部32b。在一个实施方式中,第一直流生成部32a构成为与至少一个下部电极连接,生成第一直流信号。所生成的第一直流信号施加于至少一个下部电极。在一个实施方式中,第二直流生成部32b构成为与至少一个上部电极连接,生成第二直流信号。所生成的第二直流信号施加于至少一个上部电极。

[0083] 在各种实施方式中,第一和第二直流信号可以被脉冲化。在这种情况下,将电压脉冲序列施加到至少一个下部电极和/或至少一个上部电极。电压脉冲可以具有矩形、梯形、三角形或它们的组合的脉冲波形。在一个实施方式中,用于从直流信号产生电压脉冲序列的波形生成部连接在第一直流生成部32a和至少一个下部电极之间。因此,第一直流生成部

32a和波形生成部构成电压脉冲生成部。在第二直流生成部32b和波形生成部构成电压脉冲生成部的情况下,电压脉冲生成部与至少一个上部电极连接。电压脉冲可以具有正极性,也可以具有负极性。此外,电压脉冲的序列可以在一个周期内包括一个或多个正极性电压脉冲和一个或多个负极性电压脉冲。另外,第一和第二直流生成部32a、32b可以在射频电源31的基础上进行设置,第一直流生成部32a也可以代替第二射频生成部31b进行设置。

[0084] 排气系统40例如可以连接到设置在等离子体处理腔室10底部的气体排出口10e。排气系统40可包括压力调节阀和真空泵。通过压力调节阀调节等离子体处理空间10s内的压力。真空泵可包括涡轮分子泵、干泵或它们的组合。

[0085] <液体处理系统的构成例>

[0086] 图4是用于说明液体处理系统的构成例的图。在一个实施方式中,液体处理系统包括液体处理装置300和控制部400。液体处理系统是基板处理系统的一例,液体处理装置300是基板处理装置的一例。

[0087] 如图4所示,液体处理装置300在处理腔室310内具有作为基板支撑部的旋转吸盘311。旋转吸盘311水平地保持基板W。旋转吸盘311与升降自由的旋转部312连接,旋转部312与由马达等构成的旋转驱动部313连接。通过旋转驱动部313的驱动,保持在旋转吸盘311上的基板W可旋转。

[0088] 在旋转吸盘311的外侧配置有杯321,防止处理液(抗蚀剂液、显影液、清洗液等)或处理液的液雾向杯321的周围飞散。在杯321的底部322设置有排液管323和排气管324。排液管323与排液泵等排液装置325连通。排气管324经由阀326与排气泵等排气装置327连通。

[0089] 在液体处理装置300的处理腔室310内的上方,设置有将所要求的温湿度的空气朝向杯321内作为下游供给的送风装置314。

[0090] 在基板W上形成处理液的液坑(puddle)时,使用处理液供给喷嘴331。该处理液供给喷嘴331设置在例如臂等喷嘴支撑部332,喷嘴支撑部332通过驱动机构,如图中虚线所示的往复箭头A那样升降自由,另外,如虚线所示的往复箭头B那样水平移动自由。处理液供给喷嘴331经由供给管333从处理液供给源334供给处理液(抗蚀剂液或显影液等)。

[0091] 在形成液坑时,在使用具有基板W的直径以上的长度的喷出口的所谓的长口喷嘴的情况下,通过在基板W上从一端部扫描到另一端部,能够在基板W上形成处理液的液坑。另外,在以形成相对于基板W的直径足够小的宽度的液柱的方式喷出液体的所谓的直型喷嘴的情况下,通过使喷出口位于基板W的中心上方,一边使基板W旋转一边喷出处理液,能够使处理液扩散到基板W的整个面,在基板W上形成处理液的液坑。另外,处理液的液坑形成也可以通过使直型喷嘴与长口喷嘴同样地在基板W上扫描,或在多个基板W上排列像直型那样地喷出液体的喷出口,从各个喷出口供给处理液来进行。

[0092] 气体喷嘴341具有喷嘴主体342。喷嘴主体342设置在臂等喷嘴支撑部,该喷嘴支撑部通过驱动机构,如图中虚线所示的往复箭头C那样升降自由,另外,如虚线所示的往复箭头D那样水平移动自由。

[0093] 气体喷嘴341具有两个喷嘴喷出口343、344。喷嘴喷出口343、344从气体流路345分支而形成。气体流路345经由气体供给管346通向气体供给源347。在气体供给源347中,作为惰性气体或非氧化性气体,例如准备氮气。当从气体流路345向气体喷嘴341供给例如氮气时,从各喷嘴喷出口343、344喷出氮气。

[0094] 另外,在气体喷嘴341设置有从基板W上清洗液体处理后的处理液的清洗液供给喷嘴351。清洗液供给喷嘴351经由清洗液供给管352与清洗液供给源353连通。作为清洗液,例如使用纯水。清洗液供给喷嘴351位于上述两个喷嘴喷出口343、344之间,但其位置不限于此。清洗液供给喷嘴351也可以是与气体喷嘴341独立的结构。

[0095] 控制部400处理使液体处理装置300执行本公开中所述的各种工序的计算机可执行的指令。控制部400可构成为控制液体处理装置300的各要素执行本文所述的各种工序。在一个实施方式中,控制部400的一部分或全部可包括在液体处理装置300中。控制部400例如由计算机400a实现。计算机400a可包括处理部400a1、存储部400a2和通信接口400a3。控制部400的各结构可以与上述控制部200(参照图1)的各结构相同。

[0096] <基板处理方法的一例>

[0097] 图5是表示示例性实施方式所涉及的基板处理方法(以下也称为“本处理方法”)的流程图。本处理方法包括提供具有底膜的基板的工序ST1和在底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序ST2。在一个实施方式中,工序ST2中的含金属抗蚀剂膜的形成处理(以下也称为“成膜处理”)通过利用处理气体的干法工艺(以下也称为“干法成膜”)进行。在一个实施方式中,工序ST2中的成膜处理通过使用溶液的湿法工艺(以下也称为“湿法成膜”)进行。在一个实施方式中,工序ST2中的成膜处理使用湿法成膜和干法成膜两者进行。

[0098] 本处理方法能够具有:(a)提供具有底膜的基板的工序(对应于后述的“工序ST1”);和(b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在前述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序(对应于后述的“工序ST2”)。各工序可以使用上述基板处理系统(参照图1至图4)中的任意一个来执行,另外,也可以使用这些基板处理系统中的两个以上来执行。例如,本处理方法可以在热处理系统(参照图1)中执行。以下,以控制部200控制热处理装置100的各部分,对基板W执行本处理方法的情况为例进行说明。

[0099] (工序ST1:提供基板)

[0100] 首先,在工序ST1中,在热处理装置100的处理腔室102内提供基板W。基板W经由升降销123提供在基板支撑部121上。在基板W配置在基板支撑部121之后,基板支撑部121的温度被调节为设定温度。设定温度例如可以是350℃以下的温度,也可以是25℃以上且350℃以下的温度。基板支撑部121的温度调节可以通过控制侧壁加热器104、载物台加热器120、顶部加热器130和配管加热器160(以下统称为“各加热器”)中的一个以上的加热器的输出来进行。在本处理方法中,基板支撑部121的温度可以在工序ST1之前调节为设定温度。即,可以在将基板支撑部121的温度调节为设定温度之后,向基板支撑部121提供基板W。

[0101] 基板W可以用于制造半导体设备。半导体设备包括例如DRAM、3D-NAND闪存等半导体存储器设备和逻辑设备。基板W具有底膜UF。底膜UF可以是在硅晶片上形成的有机膜、电介质膜、金属膜或半导体膜或它们的层叠膜。在一个实施方式中,底膜UF例如包含选自含硅膜、含碳膜和含金属膜组成的组中的至少一种。

[0102] 图6和图7是分别表示基板W的底膜UF一例的图。如图6所示,底膜UF可以由第一膜UF1、第二膜UF2和第三膜UF3构成。如图7所示,底膜UF可以由第二膜UF2和第三膜UF3构成。在一个实施方式中,可以对底膜UF进行表面改性处理。

[0103] 第一膜UF1例如是旋涂玻璃(SOG)膜、SiC膜、SiON膜、含Si的防反射膜(SiARC)或有机膜。第二膜UF2例如是旋涂碳(SOC)膜、非晶碳膜或含硅膜。第三膜UF3例如是含硅膜。含硅

膜例如为氧化硅膜、氮化硅膜、氮氧化硅膜、氮碳化硅膜、多晶硅膜或含碳硅膜。第三膜UF3可以由层叠的多种含硅膜构成。例如,第三膜UF3可以由交替层叠的氧化硅膜和氮化硅膜构成。另外,第三膜UF3也可以由层叠的氧化硅膜和多晶硅膜构成。另外,第三膜UF3也可以是包含氮化硅膜、氧化硅膜和多晶硅膜的层叠膜。另外,第三膜UF3可以由层叠的氧化硅膜和氮碳化硅膜构成。另外,第三膜UF3也可以是包含氧化硅膜、氮化硅膜、氮碳化硅膜的层叠膜。

[0104] 底膜UF的一部分或全部可以在热处理装置100的处理腔室102内形成,另外,也可以使用其他系统,例如等离子体处理系统(参照图2和图3)或液体处理系统(参照图4)形成。

[0105] (工序ST2:形成含金属抗蚀剂膜)

[0106] 接着,在工序ST2中,在基板W的底膜UF上形成含金属抗蚀剂膜RM。在工序ST2中,为了在底膜UF上形成含金属抗蚀剂膜RM,能够使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物。感光性基团是指由于相邻的金属原子的感光性而能够通过曝光而脱离的基团。感光性基团的例子包括氢原子、可被卤素等取代的烷基g1等。可被取代的烷基g1的例子包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基等直链或支链的烷基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0~2的整数,y表示1~3的整数)等卤素取代的烷基等。

[0107] 图8是表示在工序ST2中形成有含金属抗蚀剂膜RM的基板W的截面构造一例的图。如图8所示,含金属抗蚀剂膜RM形成在底膜UF的表面。含金属抗蚀剂膜RM是含有金属的膜。在一个实施方式中,含金属抗蚀剂膜RM包含选自Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。在一例中,含金属抗蚀剂膜RM可以含有Sn。

[0108] 在一个实施方式中,含金属抗蚀剂膜RM包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:

[0109] $-(\text{M}-\text{X}-\text{A}-\text{X})-$ (1)

[0110] (式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0111] 在一例中,来源于多元醇末端的二价基团包括烷氧基键。在一例中,来源于多硫醇末端的二价基团包括硫键。在一例中,来源于多羧酸末端的二价基团包括酯键。在一例中,来源于多异氰酸酯末端的二价基团包括氨基甲酸酯键。在一例中,来源于多异硫氰酸酯末端的二价基团包括硫代氨基甲酸酯键。可提供式(1)中的A的二价有机基团的例子包括碳数为2以上且10以下的可被取代的烷基g2。可被取代的烷基g2的例子包括直链、支链或环状的二价烷基。直链、支链或环状的二价烷基的例子可包括直链、支链或环状的亚烷基或亚芳基。上述直链、支链或环状的亚烷基或亚芳基可以分别由卤素等取代分子中的至少一个氢原子。

[0112] 在一例中,由式(1)表示的重复单元可以是 $\text{M}=\text{Sn}$ 、 $\text{X}=-\text{S}-$ 并且 $\text{A}=\text{亚乙基}$,得到具有这种重复单元的化合物的示例性过程如图9所示。在图9的例子中,具有感光性基团的含金属前体是正丁基三(二甲基氨基)锡,多官能化合物是乙二硫醇。即,在图9的例子中,正丁基三(二甲基氨基)锡与乙二硫醇反应,得到具有由 $-(\text{Sn}-\text{S}-\text{CH}_2\text{H}_2-\text{S})-$ 表示的重复单元的化合物。

[0113] 在一个实施方式中,工序ST2可以通过干法成膜形成。在干法成膜中,例如:

[0114] 在一个实施方式中,含金属前体能够包含具有胺基和/或烷氧基的化合物(α);

[0115] 在一个实施方式中,化合物(α)能够包含化合物($\alpha 1$),化合物($\alpha 1$)包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属;

[0116] 在一个实施方式中,化合物($\alpha 1$)能够包含Sn;

[0117] 在一个实施方式中,含金属前体中的感光性基团能够包含选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0到2的整数,y表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团;

[0118] 在一个实施方式中,多官能化合物能够包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β);

[0119] 在一个实施方式中,在(b)的工序中,能够进一步使用选自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。

[0120] 在干法成膜中,工序ST2中的含金属抗蚀剂膜RM的形成可以使用原子沉积法(Atomic Layer Deposition,以下称为“ALD法”)、CVD法等各种方法来执行。以下,对形成含金属抗蚀剂膜RM的各种方法进行说明。

[0121] (ALD法)

[0122] 在一个实施方式中,在ALD法中,通过在基板W的底膜UF上使规定材料自控吸附并反应而形成含金属抗蚀剂膜RM。在一个实施方式中,(b)的工序能够包括:(b1)向底膜上供给包含含金属前体的气体,形成含金属前体膜的工序;和(b2)向含金属前体膜供给包含多官能化合物的气体,由含金属前体膜形成含金属抗蚀剂膜的工序。在一个实施方式中,能够多次重复(b1)和(b2)的工序。

[0123] 图10是表示使用了ALD法的工序ST2一例的流程图。如图10所示,使用了ALD法的工序ST2包括:形成含金属前体膜的工序ST211、第一吹扫工序ST212、由含金属前体膜形成含金属膜的工序ST213、第二吹扫工序ST214和判断工序ST215。另外,也可以不执行第一吹扫工序ST212、第二吹扫工序ST214。另外,图11是示意性表示在使用了ALD法的工序ST21中在基板W的表面产生的现象一例的图。

[0124] 在工序ST211中,如图11所示,向底膜UF的表面供给包含含金属前体的第一气体G1,形成含金属前体膜PF。在一个实施方式中,含金属前体包括具有胺基和/或烷氧基的化合物(α)。胺基是由 $-\text{NR}_a\text{R}_b$ 表示的一价基团,其中 R_a 和 R_b 各自独立地表示碳数为1~2的烷基。胺基的例子包括二甲基氨基、二乙基氨基、乙基甲基氨基等。烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、异丙氧基、叔丁氧基等。在一个实施方式中,化合物(α)能够包含化合物($\alpha 1$),化合物($\alpha 1$)包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。在一个实施方式中,化合物($\alpha 1$)能够包含Sn。在一个实施方式中,含金属前体中的感光性基团能够包含选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0到2的整数,y表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团。例如,含金属前体包含选自由氨基锡化合物、氨基钛化合物、氨基钪化合物、氨基锆化合物和氨基铟化合物组成的组中的至少一种化合物。氨基锡化合物的例子可包括正丁基三(二甲基氨基)锡、叔丁基三(二甲基氨基)锡、双(二甲基氨基)二甲基锡、双(二甲基)二丁基锡、叠氮化物三甲基锡、双(二甲基氨基)二丁基锡等。烷氧基锡化合物的例子可包括双(叔丁氧基)二甲基锡、双(二甲氧基)二甲基锡。氨基钛化合物、氨基钪化合物和氨基锆化合物的例子可包括由 MR_xL_y 的组成通式(其中M为Ti、Hf

或Zr,R为感光性基团,L为可与多官能化合物反应的胺基或烷氧基,x和y为 $x \geq 1$ 且满足 $y = 4 - x$ 表示的化合物等。氨基锡化合物的例子可包括由 InR_xL_y 的组成通式(其中R是感光性基团,L是可与多官能化合物反应的胺基或烷氧基,x和y满足 $x \geq 1$ 和 $y = 3 - x$)表示的化合物等。在一个实施方式中,含金属前体中的感光性基团能够包含选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0到2的整数,y表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团。

[0125] 在一个实施方式中的工序ST211中,第一气体G1经由气体喷嘴141被供给到处理腔室102内。然后,在处理腔室102内,第一气体G1的含金属前体被吸附在底膜UF的表面,形成含金属前体膜PF。含金属前体膜PF例如可包括Sn、Ti、Hf、Zr、In等。含金属前体膜PF可以是金属络合物。金属络合物可包括例如氨基锡。

[0126] 在工序ST212中,处理腔室102内的气体通过排气机构132从排气口131排出。此时,可以对基板W供给惰性气体等。由此,过量的含金属前体等气体被吹扫。惰性气体在一例中是He、Ar、Ne、Kr、Xe等稀有气体或氮气。

[0127] 在工序ST213中,如图11所示,向基板W的表面供给包含多官能化合物的第二气体G2,第二气体G2与含金属前体膜PF反应,由含金属前体膜PF形成含金属抗蚀剂膜。第二气体G2是与吸附在底膜UF表面的含金属前体反应的气体。水和过氧化氢不包含在多官能化合物中。在一个实施方式中,作为多官能化合物,可以使用二元以上(官能团数量为2以上的化合物)。在一个实施方式中,多官能化合物可以是二元,也可以是三元以上。在一个实施方式中,多官能化合物可以包含选自多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。多元醇的例子可包括乙二醇、甘油等。多硫醇的例子可包括乙二硫醇、甲苯二硫醇等。多羧酸的例子可包括戊二酸、己二酸、对苯二甲酸(溶液)等。多异氰酸酯的例子可包括甲苯二异氰酸酯等。多异硫氰酸酯的例子可包括二异硫氰酸丁酯、二异硫氰酸亚苯酯等。在一个实施方式中的工序ST213中,第二气体G2经由气体喷嘴141被供给到处理腔室102内。在一个实施方式中,第二气体G2可包括选自 H_2O 气体、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。在一个实施方式中,选自 H_2O 气体、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种作为与第二气体G2不同的气体被供给到处理腔室102内。然后,在处理腔室102内,第二气体G2与含金属前体膜PF反应而形成含金属抗蚀剂膜。

[0128] 在工序ST214中,处理腔室102内的气体通过排气机构132从排气口131排出。此时,可以对基板W供给惰性气体等。由此,过量的第二气体G2等气体被吹扫。

[0129] 在工序ST215中,判定是否满足用于结束工序ST21的给定条件。给定条件可以从工序ST211到工序ST214为一个循环的处理进行预先设定的次数。该次数可以为1次、不足5次、5次以上、10次以上。在工序ST215中,在判断为未满足给定条件的情况下,返回工序ST211,在判断为满足给定条件的情况下,结束工序ST21。例如,给定条件也可以是与工序ST214后的含金属抗蚀剂膜的尺寸相关的条件。即,在工序ST214之后,可以判断含金属抗蚀剂膜的尺寸(抗蚀剂膜的厚度)是否达到了给定的值或范围,重复工序ST211至工序ST214的循环直到达到该给定的值或范围。含金属抗蚀剂膜的尺寸可以用光学测量装置来测量。由此,在底膜UF上形成含金属抗蚀剂膜。

[0130] (CVD法)

[0131] 在一个实施方式中,CVD方法通过包含含金属前体和多官能化合物的混合气体GM

来形成含金属抗蚀剂膜。含金属前体可以包含可用于CVD法的公知的含金属前体(在含有Si的例子中,为含硅化合物等),也可以是ALD法中描述的含金属前体。多官能化合物可以是在ALD方法中描述的多官能化合物。混合气体GM可包含选自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。在一个实施方式中,混合气体GM经由气体喷嘴141被供给到处理腔室102内。混合气体GM在基板W上进行化学反应,由此在底膜UF上形成含金属抗蚀剂膜。

[0132] 在工序ST2中,可以适当设定基板支撑部121的温度和压力。基板支撑部121的温度调节可以通过控制各加热器的一个以上的输出来进行。基板支撑部121的温度例如可以为 $25 \sim 350^{\circ}C$,在一例中为 $50 \sim 200^{\circ}C$ 。处理腔室102内的压力例如可以为500托以下。

[0133] 在一个实施方式中,工序ST2可包括加热并烘焙含金属抗蚀剂膜的工序。烘焙可以在大气环境中进行,也可以在惰性气体环境中进行。烘焙可以通过将基板W加热到 $50^{\circ}C$ 以上且 $350^{\circ}C$ 以下、 $50^{\circ}C$ 以上且 $200^{\circ}C$ 以下或 $80^{\circ}C$ 以上且 $150^{\circ}C$ 以下来执行。在一个实施方式中,热处理装置100的各加热器可以作为进行烘焙的加热部发挥功能。在一个实施方式中,烘焙可以使用热处理装置100以外的其他热处理系统来执行。

[0134] 在一个实施方式中,所述处理方法可通过使用等离子体处理系统(参照图2和图3)的干燥工艺来执行。例如,可以在等离子体处理装置1的处理腔室10内的基板支撑部11上提供基板W(工序ST1),通过由气体供给部20向处理腔室10内供给处理气体,形成含金属抗蚀剂膜RM(工序ST2)。

[0135] 在使用等离子体处理系统(参照图2和图3)的情况下,在工序ST2中,可以使用上述的ALD法或CVD法。工序ST2中的处理气体(第一气体G1、第二气体G2、混合气体GM等)的构成(种类、流量和流量比)以及基板支撑部11的温度等可以与使用热处理系统的情况相同。基板支撑部11的温度可以通过控制调温模块或静电吸盘1111与基板W的背面之间的传热气体(例如He)的压力来调节。在工序ST21和ST22中,可以由处理气体生成等离子体,也可以不生成等离子体。与使用热处理系统(参照图1)的情况相同,工序ST21和/或工序ST22可包括加热基板W并进行烘焙处理的工序。烘焙处理例如可以使用热处理系统来执行。

[0136] 在一个实施方式中,该处理方法可通过使用液体处理系统(参照图4)的湿法工艺(湿法成膜)来执行。即,可以在液体处理装置300的处理腔室310内的旋转吸盘311上提供基板W(工序ST1),由处理液供给喷嘴331在基板W上涂布成膜用溶液(抗蚀剂前体液),形成含金属抗蚀剂膜RM(工序ST2)。在一个实施方式中,当通过湿法成膜实施工序ST2的情况下,例如:

[0137] 在一个实施方式中,(b)的工序包括在底膜上涂布包含含金属前体和多官能化合物的溶液的工序和对被涂布的溶液进行加热的工序;

[0138] 在一个实施方式中,含金属前体包括金属络合物,所述金属络合物包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属;

[0139] 在一个实施方式中,多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。

[0140] 在使用液体处理系统(参照图4)的情况下,在工序ST2中,成膜用溶液(抗蚀剂前体液)可包含含金属前体。在一个实施方式中,含金属前体包含具有胺基的化合物(α)。在一个实施方式中,化合物(α)可包含化合物($\alpha 1$),化合物($\alpha 1$)包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。在一个实施方式中,化合物($\alpha 1$)可包含Sn。在一个实施方式中,含金属前体

中的感光性基团可包含选自甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中 x 表示0到2的整数, y 表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团。例如,含金属前体包含选自氨基锡化合物、氨基钛化合物、氨基钪化合物、氨基锆化合物和氨基铟化合物组成的组中的至少一种化合物。氨基锡化合物的例子可包括正丁基三(二甲基氨基)锡、叔丁基三(二甲基氨基)锡、双(二甲基氨基)二甲基锡、双(二甲基)二丁基锡、叠氮化物三甲基锡、双(二甲基氨基)二丁基锡等。烷氧基锡化合物的例子可包括双(叔丁氧基)二甲基锡、双(二甲氧基)二甲基锡。氨基钛化合物、氨基钪化合物和氨基锆化合物的例子可包括由 MR_xL_y 的组成通式(其中 M 为Ti、Hf或Zr, R 为感光性基团, L 为可与多官能化合物反应的胺基或烷氧基, x 和 y 为 $x \geq 1$ 且满足 $y = 4 - x$)表示的化合物等。氨基铟化合物的例子可包括由 InR_xL_y 的组成通式(其中 R 是感光性基团, L 是可与多官能化合物反应的胺基或烷氧基, x 和 y 满足 $x \geq 1$ 和 $y = 3 - x$)表示的化合物等。

[0141] 在使用液体处理系统的情况下,在工序ST2中,成膜用溶液(抗蚀剂前体液)可包含多官能化合物。在一个实施方式中,多官能化合物可包含选自多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。多元醇的例子可包括乙二醇、甘油等。多硫醇的例子可包括乙二硫醇、甲苯二硫醇等。多羧酸的例子可包括戊二酸、己二酸、对苯二甲酸(溶液)等。多异氰酸酯的例子可包括甲苯二异氰酸酯等。多异硫氰酸酯的例子可包括二异硫氰酸丁酯、二异硫氰酸亚苯酯等。第二气体G2可包括选自 H_2O 气体、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。

[0142] 在使用液体处理系统的情况下,工序ST2可包括向基板W涂布溶液后,加热基板W并进行烘焙的工序。在一个实施方式中,例如可以使用热处理系统(参照图1)来执行烘焙。烘焙可以在大气环境中执行,也可以在惰性气体环境中执行。烘焙可以通过将基板W加热到 50°C 以上且 350°C 以下、 50°C 以上且 200°C 以下或 80°C 以上且 150°C 以下来执行。

[0143] 在一个实施方式中,本处理方法中的含金属抗蚀剂膜RM的成膜(工序ST2)可以在使用了热处理系统(参照图1)或等离子体处理系统(参照图2和图3)的干法工艺和使用了液体处理系统(参照图4)的湿法工艺两者中进行。

[0144] 在一个实施方式中,通过工序ST2中的含金属前体和多官能化合物的反应,含金属前体彼此经由来源于多官能化合物的构造而结合,从而降低含金属抗蚀剂膜中的金属的组成比和膜密度。通过降低金属的组成比和膜密度,在后续可能的显影中,不仅使用具有高反应性的物质(例如氯化氢、氯化硼、溴化氢等腐蚀性高的物质),即使使用例如后述的有机酸也倾向于充分进行反应而形成含金属抗蚀剂膜。在一个实施方式中,通过含金属前体彼此经由来源于多官能化合物的构造而结合,与以往的如 $-\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}-$ 那样的键相比,得到 $-\text{Sn}-\text{X}-\text{A}-\text{X}-\text{Sn}-$ (其中 X 和 A 与式(1)中的定义相同)这种结合力比较弱的化学结构,同时膜密度降低,在后续可能的显影中,倾向于反应性提高。在一个实施方式中,在工序ST2中含金属前体与多官能化合物反应期间,可以改变随时间使用的多官能化合物的种类。作为其具体例,在反应初期(从反应开始到第一经过时间),使用具有第一碳数的多官能化合物。然后,在反应中期(从第一经过时间到第二经过时间),使用具有比第一碳数多的第二碳数的多官能化合物。进而,在反应后期(从第二经过时间到反应结束),使用具有比第二碳数多的第三碳数的多官能化合物。在这样的例子中,可以得到在成膜方向上具有组成和/或密度梯度的含金属抗蚀剂膜(下层侧为高密度(金属的组成比高)且上层侧为低密度(金属的组成比低)的含金

属抗蚀剂膜)。从同样的观点出发,作为另一具体例,在反应初期,使用具有第一官能团数量的多官能化合物。然后,在反应中期,使用具有比第一官能团数量少的第二官能团数量的多官能化合物。进而,在反应后期,使用具有比第二官能团数量少的第三官能团数量的多官能化合物。在这样的例子中,也可以得到在成膜方向上具有密度梯度的含金属抗蚀剂膜(下层侧为高密度(金属的组成比高)且上层侧为低密度(金属的组成比低)的含金属抗蚀剂膜)。

[0145] 无论是用干法成膜实施本处理方法的情况,还是用湿法成膜实施本处理方法的情况,在一个实施方式中,本处理方法进一步包括:(c)在(b)的工序之后,对基板进行曝光,在含金属抗蚀剂膜上形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;和(d)对基板进行显影,从含金属抗蚀剂膜选择性除去第二区域的工序。

[0146] 在一个实施方式中,在(d)的工序中,可以通过显影气体或显影液除去第二区域。在一个实施方式中,显影气体或显影液可包含有机酸。在一个实施方式中,有机酸能够包含选自自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯和唑组成的组中的至少一种,在采用这些有机酸的情况下,显影的对比度倾向于提高。醇的例子可包括全氟叔丁醇($(\text{CF}_3)_3\text{C}-\text{OH}$)、三氟乙醇等。硫醇的例子可包括甲硫醇、烯丙基硫醇、三氟乙硫醇等。羧酸的例子可包括甲酸(HCOOH)、乙酸(CH_3COOH)、三氯乙酸(CCl_3COOH)、单氟乙酸(CFH_2COOH)、二氟乙酸(CF_2FCOOH)、三氟乙酸(CF_3COOH)、一氯二氟乙酸(CClF_2COOH)、含硫乙酸、硫代乙酸(CH_3COSH)、巯基乙酸(HSCH_2COOH)、三氟乙酸酐($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$)、乙酸酐($(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$)等。磺酸的例子可包括甲磺酸、氟磺酸、10-樟脑磺酸等。 β -二羰基化合物的例子可包括乙酰丙酮($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、三氯乙酰丙酮($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、六氯乙酰丙酮($\text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CCl}_3$)、三氟乙酰丙酮($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$)、六氟乙酰丙酮(HFAc 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$)等。碳酸烷基酯的例子可包括碳酸二甲酯等。唑的例子可包括1,2,3-三唑等。显影气体或显影液可以包含无机酸。在一个实施方式中,显影气体可包含含卤素气体。含卤素气体可以是包含含卤素无机酸的气体,也可以是包含Br或Cl的气体。包含含卤素无机酸的气体在一例中为选自自由HBr气体、 BCl_3 气体、HCl气体和HF气体和HI气体组成的组中的至少一种。在一个实施方式中,处理气体是羧酸和氢卤化物的混合气体、或乙酸和甲酸的混合气体。在一个实施方式中,显影液可以是包含上述含卤素无机酸的液体。

[0147] 在一个实施方式中,在(d)的工序中,第二区域可通过包含弱酸的显影气体或显影液除去。在一个实施方式中,弱酸可包含酸解离常数(pKa)小于16的有机酸。例如,可以从上述有机酸中选择酸解离常数(pKa)小于16的有机酸来使用。在一个实施方式中,弱酸可包含酸解离常数(pKa)为0以上且小于16的有机酸。例如,可以从上述有机酸中选择酸解离常数(pKa)为0以上且小于16的有机酸来使用。

[0148] (含金属抗蚀剂形成用组合物)

[0149] 在一个实施方式中,在本处理方法中,可以使用含金属抗蚀剂形成用组合物,包含:具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物,含金属前体包含具有感光性基团以及胺基和/或烷氧基的化合物。含金属抗蚀剂形成用组合物中的含金属前体及多官能化合物等可以与工序ST2中说明的相同。在一个实施方式中,含金属抗蚀剂形成用组合物可以是包含含金属前体的气体和包含多官能化合物的气体的气体混合物。在一个实施方式中,含金属抗蚀剂形成用组合物可以是包含含金属前体的液体和包含多官能化合物的液体的液体混合物。

[0150] (含金属抗蚀剂)

[0151] 在一个实施方式中,通过本处理方法获得的含金属抗蚀剂膜可包含以下的含金属抗蚀剂。即,在一个实施方式中,含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物。

[0152] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0153] (式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0154] 可提供式(1)中的X的多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯可以与在工序ST2中说明的相同。在一例中,来源于多元醇末端的二价基团包括烷氧基键。在一例中,来源于多硫醇末端的二价基团包括硫键。在一例中,来源于多羧酸末端的二价基团包括酯键。在一例中,来源于多异氰酸酯末端的二价基团包括氨基甲酸酯键。在一例中,来源于多异硫氰酸酯末端的二价基团包括硫代氨基甲酸酯键。

[0155] 可提供式(1)中的A的二价有机基团的例子包括碳数为2以上且10以下的可被取代的烃基g2。可被取代的烃基g2的例子包括直链、支链或环状的二价烃基。直链、支链或环状的二价烃基的例子可包括直链、支链或环状的亚烷基或亚芳基。上述直链、支链或环状的亚烷基或亚芳基可以分别由卤素等取代分子中的至少一个氢原子。

[0156] <基板处理系统的构成例>

[0157] 图12是用于说明示例性实施方式所涉及的基板处理系统SS的构成例的框图。基板处理系统SS具备:第一载具站CS1、第一处理站PS1、第一接口站IS1、曝光装置EX、第二接口站IS2、第二处理站PS2、第二载具站CS2和控制部CT。

[0158] 第一载具(carrier)站CS1在第一载具站CS1和基板处理系统SS的外部系统之间进行第一载具C1的搬入或搬出。第一载具站CS1具有包括多个第一载置板ST1的载置台。在各第一载置板ST1上载置收容有多张基板W的状态或空闲状态的第一载具C1。第一载具C1具有能够在内部收容多张基板W的框体。在一例中,第一载具C1是FOUP(Front Opening Unified Pod)。

[0159] 另外,第一载具站CS1在第一载具C1和第一处理站PS1之间进行基板W的搬送。第一载具站CS1还包括第一搬送装置HD1。第一搬送装置HD1设置成在第一载具站CS1中位于载置台和第一处理站PS1之间。第一搬送装置HD1在各第一载置板ST1上的第一载具C1与第一处理站PS1的第二搬送装置HD2之间进行基板W的搬送和交接。基板处理系统SS还可包括负载锁定模块。负载锁定模块可设置在第一载具站CS1和第一处理站PS1之间。负载锁定模块可将其内部压力切换到大气压或真空。“大气压”可以是第一搬送装置HD1内部的压力。“真空”可以是低于大气压的压力,例如0.1Pa-100Pa的中真空。第二搬送装置HD2的内部可以是大气压或真空。负载锁定模块例如可以从作为大气压的第一搬送装置HD1向作为真空的第二搬送装置HD2搬送基板W,另外,从作为真空的第二搬送装置HD2向作为大气压的第一搬送装置HD1搬送基板W。

[0160] 第一处理站PS1对基板W进行各种处理。在一个实施方式中,第一处理站PS1包括前处理模块PM1、抗蚀剂膜形成模块PM2和第一热处理模块PM3(下文统称为“第一基板处理模块PMa”)。另外,第一处理站PS1具有搬送基板W的第二搬送装置HD2。第二搬送装置HD2在指

定的两个第一基板处理模块PMa之间以及第一处理站PS1与第一载具站CS1或第一接口站IS1之间进行基板W的搬送和交接。

[0161] 在前处理模块PM1中,对基板W实施前处理。在一个实施方式中,前处理模块PM1包括用于调节基板W的温度的温度调节单元、用于高精度调节基板W的温度的高精度调温单元、在基板上形成底膜的一部分或全部的底膜形成单元。在一个实施方式中,前处理模块PM1包括对基板W进行表面改性处理的表面改性处理单元。前处理模块PM1的各处理单元可以包括热处理装置100(参照图1)、等离子体处理装置1(参照图2和3)和/或液体处理装置300(参照图4)而构成。

[0162] 在抗蚀剂膜形成模块PM2中,在基板W形成抗蚀剂膜。在一个实施方式中,抗蚀剂膜形成模块PM2包括干涂单元。干涂单元使用诸如气相沉积法的干法工艺在基板W上形成抗蚀剂膜。在一例中,干涂单元包括在配置于腔室内的基板W上化学蒸镀抗蚀剂膜的CVD装置或ALD装置、或物理蒸镀抗蚀剂膜的PVD装置。干涂单元可以是热处理装置100(参照图1)或等离子体处理装置1(参照图2和3)。

[0163] 在一个实施方式中,抗蚀剂膜形成模块PM2包括湿涂单元。湿涂单元使用诸如液相沉积法等湿法工艺在基板W上形成抗蚀剂膜。湿涂单元在一例中可以是液体处理装置300(参照图4)。

[0164] 在一个实施方式中,抗蚀剂膜形成模块PM2的例子包括湿涂单元和干涂单元二者。

[0165] 在第一热处理模块PM3中,对基板W实施热处理。在一个实施方式中,第一热处理模块PM3包括对形成有抗蚀剂膜的基板W进行加热处理的后烘焙(Post Apply Bake:PAB)单元、调节基板W的温度的温度调节单元以及高精度调节基板W的温度的高精度调温单元中的任意一个以上。这些各单元可以分别具有一个或多个热处理装置。在一例中,多个热处理装置可以层叠。热处理装置例如可以是热处理装置100(参照图1)。各个热处理可以在规定温度下使用规定的气体进行。

[0166] 第一接口站IS1包括第三搬送装置HD3。第三搬送装置HD3在第一处理站PS1与曝光装置EX之间进行基板W的搬送和交接。第三搬送装置HD3可以具有收容基板W的框体,构成为能够控制该框体内的温度、湿度、压力等。

[0167] 曝光装置EX使用曝光掩模(光刻版)对基板W上的抗蚀剂膜进行曝光。曝光装置EX例如可以是具有产生EUV光的光源的EUV曝光装置。

[0168] 第二接口站IS2具有第四搬送装置HD4。第四搬送装置HD4在曝光装置EX和第二处理站PS2之间进行基板W的搬送、交接。第四搬送装置HD4可以具有收容基板W的框体,构成为能够控制该框体内的温度、湿度、压力等。

[0169] 第二处理站PS2对基板W进行各种处理。在一个实施方式中,第二处理站PS2包括第二热处理模块PM4、测量模块PM5、显影模块PM6和第三热处理模块PM7(下文统称为“第二基板处理模块Pmb”)。另外,第二处理站PS2具有搬送基板W的第五搬送装置HD5。第五搬送装置HD5在指定的两个第二基板处理模块Pmb之间以及在第二处理站PS2与第二载具站CS2或第二接口站IS2之间进行基板W的搬送和交接。

[0170] 在第二热处理模块PM4中,对基板W进行热处理。在一个实施方式中,热处理模块PM4包括对曝光后的基板W进行加热处理的曝光后烘焙(Post Exposure Bake:PEB)单元、调节基板W的温度的温度调节单元以及高精度调节基板W的温度的高精度调温单元中的任一

个以上。这些各单元可以分别具有一个或多个热处理装置。在一例中,多个热处理装置可以层叠。热处理装置例如可以是热处理装置100(参照图1)。各个热处理可以在规定温度下使用规定的气体进行。

[0171] 在测量模块PM5中,对基板W进行各种测量。在一个实施方式中,测量模块PM5包括载置基板W的载置台、摄像装置、照明装置以及包括各种传感器(温度传感器、反射率测量传感器等)的摄像单元。摄像装置例如可以是对基板W的外观进行拍摄的CCD照相机。或者,摄像装置也可以是将光按照每种波长进行分光并拍摄的高光谱照相机。高光谱照相机可以测量抗蚀剂膜的图案形状、尺寸、膜厚、组成及膜密度中的任一个以上。

[0172] 在显影模块PM6中,对基板W实施显影处理。在一个实施方式中,显影模块PM6包括用于对基板W进行干法显影的干法显影单元。干法显影单元例如可以是热处理装置100(参照图1)或等离子体处理装置1(参照图2和图3)。在一个实施方式中,显影模块PM6包括湿法显影单元,该湿法显影单元对基板W进行湿法显影。湿法显影单元例如可以是液体处理装置300(图4)。在一个实施方式中,显影模块PM6包括干法显影单元和湿法显影单元二者。

[0173] 在第三热处理模块PM7中,对基板W实施热处理。在一个实施方式中,第三热处理模块PM7包括对显影后的基板W进行加热处理的后烘焙(Post Bake;PB)单元、调节基板W的温度的温度调节单元和高精度调节基板W的温度的高精度调温单元中的任一个以上。这些各单元可以分别具有一个或多个热处理装置。在一例中,多个热处理装置可以层叠。热处理装置例如可以是热处理装置100(参照图1)。各个热处理可以在规定温度下使用规定的气体进行。

[0174] 第二载具站CS2在第二载具站CS2和基板处理系统SS的外部系统之间进行第二载具C2的搬入和搬出。第二载具站CS2的结构和功能可以与上述第一载具站CS1相同。

[0175] 控制部CT控制基板处理系统SS的各结构,对基板W执行给定的处理。控制部CT存储设定了工艺顺序、工艺条件、搬送条件等的制程,按照该制程,控制基板处理系统SS的各结构,对基板W执行给定的处理。控制部CT可以兼备各控制部(图1~图4所示的控制部200、控制部2以及控制部400)的一部分或全部功能。

[0176] <基板处理方法的一例>

[0177] 图13是表示示例性实施方式所涉及的基板处理方法(下文中也称为“方法MT”)的流程图。如图13所示,方法MT包括:对基板实施前处理的工序ST100、在基板形成抗蚀剂膜的工序ST200、对形成有抗蚀剂膜的基板实施加热处理(预烘焙:PAB)的工序ST300、对基板进行EUV曝光的工序ST400、对曝光后的基板实施加热处理(曝光后烘焙:PEB)的工序ST500、对基板进行测量的工序ST600、对基板的抗蚀剂膜进行显影的工序ST700、对显影后的基板实施加热处理(后烘焙:PB)的工序ST800和对基板进行蚀刻的工序ST900。方法MT可以不包括上述各工序中的一个以上。例如,方法MT可以不包括工序ST600,可以在工序ST500之后执行工序ST700。

[0178] 方法MT可以使用图12所示的基板处理系统SS来执行。下面,以基板处理系统SS的控制部CT控制基板处理系统SS的各部分,对基板W执行方法MT的情况为例进行说明。

[0179] (工序ST100:前处理)

[0180] 首先,收容有多个基板W的第一载具C1被搬入基板处理系统SS的第一载具站CS1。第一载具C1载置在第一载置板ST1上。接着,由第一搬送装置HD1依次取出第一载具C1内的

各基板W,并交接给第一处理站PS1的第二搬送装置HD2。基板W通过第二搬送装置HD2被搬送到前处理模块PM1。通过前处理模块PM1对基板W进行前处理。前处理可以包括例如基板W的温度调节、基板W的底膜的一部分或全部的形成、基板W的加热处理以及基板W的高精度温度调节中的一个以上。前处理作为其他一例可以包括基板W的表面改性处理。

[0181] (工序ST200:抗蚀剂膜形成)

[0182] 接着,基板W通过第二搬送装置HD2被搬送到抗蚀剂膜形成模块PM2。由抗蚀剂膜形成模块PM2在基板W上形成抗蚀剂膜。在一个实施方式中,抗蚀剂膜的形成通过诸如液相沉积法的湿法工艺来进行。例如,通过使用抗蚀剂膜形成模块PM2的湿涂单元在基板W上旋涂抗蚀剂膜,形成抗蚀剂膜。在一个实施方式中,通过诸如气相沉积法等干法工艺在基板W上形成抗蚀剂膜。例如,通过使用抗蚀剂膜形成模块PM2的干涂单元在基板W上蒸镀抗蚀剂膜,形成抗蚀剂膜。工序ST200中的抗蚀剂膜的形成可以使用本处理方法(参照图5)进行。即,可以在基板W上形成含金属抗蚀剂膜RM。

[0183] 另外,在基板W上形成抗蚀剂膜也可以使用干法工艺和湿法工艺两者来进行。例如,在通过干法工艺在基板W上形成第一抗蚀剂膜之后,可以通过湿法工艺在第一抗蚀剂膜上形成第二抗蚀剂膜。此时,第一抗蚀剂膜和第二抗蚀剂膜的膜厚、材料和/或组成可以相同,也可以不同。

[0184] (工序ST300:PAB)

[0185] 接着,基板W通过第二搬送装置HD2被搬送到第一热处理模块PM3。由第一热处理模块PM3对基板W实施加热处理(预烘焙:PAB)。预烘焙可以在大气环境中进行,也可以在惰性气体环境中进行。另外,预烘焙可以通过将基板W加热到50°C以上或80°C以上来进行。基板W的加热温度可以为250°C以下、200°C以下或150°C以下。在一例中,基板的加热温度可以为50°C以上且250°C以下。当在工序ST200中通过干法工艺形成抗蚀剂膜时,在一个实施方式中,预烘焙可以在执行工序ST200的干涂单元中连续执行。在一个实施方式中,预烘焙之后,可以执行除去衬底W的端部的抗蚀剂膜的处理(Edge Bead Removal:EBR)。

[0186] (工序ST400:EUV曝光)

[0187] 接着,基板W由第二搬送装置HD2交接到第一接口站IS1的第三搬送装置HD3。然后,基板W通过第三搬送装置HD3被搬送到曝光装置EX。基板W在曝光装置EX中经由曝光掩模(光刻版)被EUV曝光。EUV例如具有10至20nm范围的波长。EUV可以具有11至14nm范围内的波长,在一例中具有13.5nm的波长。由此,在基板W上,对应于曝光掩模(光刻版)的图案,形成进行了EUV曝光的第一区域和未进行EUV曝光的第二区域。第一区域的膜厚小于第二区域的膜厚。

[0188] (工序ST500:PEB)

[0189] 接着,基板W从第二接口站IS2的第四搬送装置HD4交接到第二处理站PS2的第五搬送装置HD5。然后,基板W通过第五搬送装置HD5被搬送到第二热处理模块PM4。然后,在第二热处理模块PM4中对基板W实施加热处理(曝光后烘焙:PEB)。曝光后烘焙可以在大气环境中进行。另外,曝光后烘焙可以通过将基板W加热到180°C以上且250°C以下来进行。

[0190] (工序ST600:测量)

[0191] 接着,基板W通过第五搬送装置HD5被搬送到测量模块PM5。由测量模块PM5进行基板W的测量。测量可以是光学测量,也可以是其他测量。在一个实施方式中,测量模块PM5的

测量包括使用CCD照相机测量基板W的外观和/或尺寸。在一个实施方式中,测量模块PM5的测量包括使用高光谱照相机测量抗蚀剂膜的图案形状、尺寸、膜厚、组成、膜密度中的任一个以上(以下也称为“图案形状等”)。

[0192] 在一个实施方式中,控制部CT根据所测量的基板W的外观、尺寸和/或图案形状等,判定该基板W有无曝光异常。在一个实施方式中,在控制部CT中判定为存在曝光异常的情况下,可以不进行工序ST700的显影,而进行基板W的再加工或废弃。基板W的再加工可以通过除去基板W上的抗蚀剂,再次返回工序ST200形成抗蚀剂膜来进行。显影后的再加工有时伴随着对基板W的损伤,但通过在显影前进行再加工,能够避免或抑制对基板W的损伤。

[0193] (工序ST700:显影)

[0194] 接着,基板W通过第五搬送装置HD5被搬送到显影模块PM6。在显影模块PM6中,基板W的抗蚀剂膜被显影。通过显影选择性地除去被EUV曝光的第一区域或未被EUV曝光的第二区域。显影处理可以通过干法显影进行,也可以通过湿法显影进行。显影处理也可以组合干法显影和湿法显影来进行。在显影处理之后或在显影处理期间,可以执行一次以上脱附(desorption)处理。脱附处理包括通过氦等惰性气体或该惰性气体的等离子体从抗蚀剂膜的表面除去浮渣(descum)或使表面光滑(smoothing)。显影处理也可以通过将基板W加热到100℃以上且350℃以下来进行。干法显影处理也可以通过使压力为10托以下来进行。显影处理可以以0.5分钟以上且2小时以下进行。如上所述,在一个实施方式中,本处理方法也可以作为显影方法的一部分来实施。即,在一个实施方式中,显影方法包括:(a)提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序;(b)经由曝光掩模对所述含金属抗蚀剂进行曝光,在所述含金属抗蚀剂形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;(c)选择性除去所述第一区域和所述第二区域中的一个区域的工序,所述(a)中的含金属抗蚀剂包含分子中具有上式(1)所示的重复单元的化合物。

[0195] (工序ST800:PB)

[0196] 接着,基板W通过第五搬送装置HD5被搬送到第三热处理模块PM7,实施加热处理(后烘焙)。后烘焙可以在大气环境中进行,也可以在含有N₂或O₂的减压环境中进行。另外,后烘焙可以通过将基板W加热到150℃以上且250℃以下来进行。后烘焙可以由第二热处理模块PM4代替第三热处理模块PM7进行。在一个实施方式中,在后烘焙之后,可以由测量模块PM5对基板W进行光学测量。所涉及的测量除了工序ST600中的测量之外,还可以代替工序ST600中的测量来执行。在一个实施方式中,控制部CT根据所测量的基板W的外观、尺寸和/或图案形状等,判定该基板W的显影图案有无缺陷、伤痕、异物附着等异常等。在一个实施方式中,当在控制部CT中判定为存在异常时,可以不进行基于工序ST900的蚀刻而进行基板W的再加工或废弃。在一个实施方式中,在控制部CT中判断为存在异常的情况下,可以使用干涂单元(CVD装置、ALD装置等)来调节基板W的抗蚀剂膜的开口尺寸。

[0197] (工序ST900:蚀刻)

[0198] 在执行工序ST800之后,通过第五搬送装置HD5将基板W交接给第二载具站CS2的第六搬送装置HD6,通过第六搬送装置HD6搬送到第二载置板ST2的第二载具C2。然后,第二载具C2被搬送到等离子体处理系统(未示出)。等离子体处理系统例如可以是图2和图3所示的等离子体处理系统。在等离子体处理系统中,将显影后的抗蚀剂膜作为掩模,蚀刻基板W的底膜UF。由此,方法MT结束。另外,在工序ST700中,在使用等离子体处理装置对抗蚀剂膜进

行显影的情况下,蚀刻可以在该等离子体处理装置的等离子体处理腔室内继续执行。另外,在第二处理站PS2除了显影模块PM6之外还具备等离子体处理模块的情况下,蚀刻也可以在该等离子体处理模块内执行。可以在蚀刻之前或在蚀刻期间执行一次以上的上述脱附处理。如上所述,在一个实施方式中,本处理方法也可以作为蚀刻方法的一部分来实施。即,在一个实施方式中,包括:(a)提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序,其中,所述含金属抗蚀剂具有至少一个开口;(b)经由所述开口蚀刻所述底膜的工序,所述含金属抗蚀剂包含分子中具有上式(1)所示的重复单元的化合物。

[0199] 本公开的实施方式还包括以下方面。

[0200] (附记1)

[0201] 一种基板处理方法,具有:

[0202] (a)提供具有底膜的基板的工序;和

[0203] (b)使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0204] (附记2)

[0205] 根据附记1所述的基板处理方法,其中,

[0206] 所述含金属前体包含具有胺基和/或烷氧基的化合物(α)。

[0207] (附记3)

[0208] 根据附记2所述的基板处理方法,其中,

[0209] 所述化合物(α)包含化合物($\alpha 1$),所述化合物($\alpha 1$)包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。

[0210] (附记4)

[0211] 根据附记3所述的基板处理方法,其中,

[0212] 所述化合物($\alpha 1$)包含Sn。

[0213] (附记5)

[0214] 根据附记1至附记4中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0215] 所述感光性基团包含选自由甲基、乙基、正丙基、正丁基、异丙基、叔丁基和 $-\text{CH}_x\text{F}_y$ (其中x表示0到2的整数,y表示1到3的整数)组成的组中的至少一种基团。

[0216] (附记6)

[0217] 根据附记1至附记5中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0218] 所述多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物(β)。

[0219] (附记7)

[0220] 根据附记1至附记6中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0221] 在所述(b)的工序中,进一步使用选自由 H_2O 、 H_2O_2 、 O_3 和 O_2 组成的组中的至少一种。

[0222] (附记8)

[0223] 根据附记1至附记7中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0224] 所述(b)的工序包括:

[0225] (b1)向所述底膜上供给包含所述含金属前体的气体,形成含金属前体膜的工序;
和

[0226] (b2) 向所述含金属前体膜供给包含所述多官能化合物的气体,由所述含金属前体膜形成所述含金属抗蚀剂膜的工序。

[0227] (附记9)

[0228] 根据附记8所述的基板处理方法,其中,

[0229] 多次重复所述 (b1) 和 (b2) 的工序。

[0230] (附记10)

[0231] 根据附记1至附记9中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0232] 所述 (b) 的工序包括使用包含所述含金属前体和所述多官能化合物的混合气体来形成所述含金属抗蚀剂膜。

[0233] (附记11)

[0234] 根据附记1至附记10中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0235] 所述含金属前体包含金属络合物,所述金属络合物包含选自由Sn、Ti、Hf、Zr和In组成的组中的至少一种金属。

[0236] (附记12)

[0237] 根据附记1至附记11中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0238] 所述多官能化合物包含选自由多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯和多异硫氰酸酯组成的组中的至少一种化合物 (β)。

[0239] (附记13)

[0240] 根据附记1至附记12中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0241] 所述 (b) 的工序包括:

[0242] 在所述底膜上涂布包含所述含金属前体和所述多官能化合物的溶液的工序;和

[0243] 加热被涂布的所述溶液来形成含金属抗蚀剂膜的工序。

[0244] (附记14)

[0245] 根据附记1至附记13中任一项所述的基板处理方法,其中,

[0246] 所述基板处理方法进一步包括:

[0247] (c) 在所述 (b) 的工序之后对所述基板进行曝光,在所述含金属抗蚀剂膜形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;和

[0248] (d) 对所述基板进行显影,从所述含金属抗蚀剂膜选择性除去所述第二区域的工序。

[0249] (附记15)

[0250] 根据附记14所述的基板处理方法,其中,

[0251] 在所述 (d) 的工序中,通过包含弱酸的显影气体或显影液除去所述第二区域。

[0252] (附记16)

[0253] 根据附记15所述的基板处理方法,其中,

[0254] 所述弱酸包含酸解离常数 (pK_a) 小于16的有机酸。

[0255] (附记17)

[0256] 根据附记16所述的基板处理方法,其中,

[0257] 所述有机酸包含选自由醇、硫醇、羧酸、磺酸、 β -二羰基化合物、碳酸烷基酯和唑组成的组中的至少一种。

- [0258] (附记18)
- [0259] 一种含金属抗蚀剂形成用组合物,包含:
- [0260] 具有感光性基团的含金属前体;和
- [0261] 多官能化合物,
- [0262] 所述含金属前体包含具有感光性基团以及胺基和/或烷氧基的化合物。
- [0263] (附记19)
- [0264] 一种含金属抗蚀剂,包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:
- [0265] $-(M-X-A-X)-(1)$
- [0266] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。
- [0267] (附记20)
- [0268] 一种基板处理系统,所述基板处理系统是具有一个或多个基板处理装置和控制部的基板处理系统,
- [0269] 所述控制部构成为对所述一个或多个基板处理装置执行以下控制:
- [0270] (a) 提供具有底膜的基板的控制;和
- [0271] (b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的控制。
- [0272] (附记21)
- [0273] 一种设备制造方法,具有:
- [0274] (a) 提供具有底膜的基板的工序;和
- [0275] (b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的工序。
- [0276] (附记22)
- [0277] 一种程序,所述程序使具有一个或多个基板处理装置和控制部的基板处理系统的计算机执行以下控制:
- [0278] (a) 提供具有底膜的基板的控制;和
- [0279] (b) 使用具有感光性基团的含金属前体和多官能化合物在所述底膜上形成含金属抗蚀剂膜的控制。
- [0280] (附记23)
- [0281] 一种存储有附记22所述的程序的存储介质。
- [0282] (附记24)
- [0283] 一种显影方法,包括:
- [0284] (a) 提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序;
- [0285] (b) 经由曝光掩模对所述含金属抗蚀剂进行曝光,在所述含金属抗蚀剂形成被曝光的第一区域和未曝光的第二区域的工序;和
- [0286] (c) 选择性除去所述第一区域和所述第二区域中的一个区域的工序,
- [0287] 所述(a)中的含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:
- [0288] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0289] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0290] (附记25)

[0291] 一种蚀刻方法,包括:

[0292] (a) 提供具有底膜和所述底膜上的含金属抗蚀剂的基板的工序,其中,所述含金属抗蚀剂具有至少一个开口;和

[0293] (b) 经由所述开口蚀刻所述底膜的工序,

[0294] 所述含金属抗蚀剂包含分子中具有下式(1)所示的重复单元的化合物:

[0295] $-(M-X-A-X)-(1)$

[0296] (上式(1)中,M表示Sn、Ti、Hf、Zr或In,X表示来源于多元醇、多硫醇、多羧酸、多异氰酸酯或多异硫氰酸酯的末端官能团的二价基团,A表示碳数为2以上且10以下的二价有机基团)。

[0297] 以上的各实施方式是为了说明的目的而进行了记载,并非意图限定本公开的范围。各实施方式可以在不脱离本公开的范围和主旨的情况下进行各种变形。例如,可以将某实施方式中的一部分构成要素添加到其他实施方式中。另外,可以将某实施方式中的一部分构成要素替换为其他实施方式的相应构成要素。

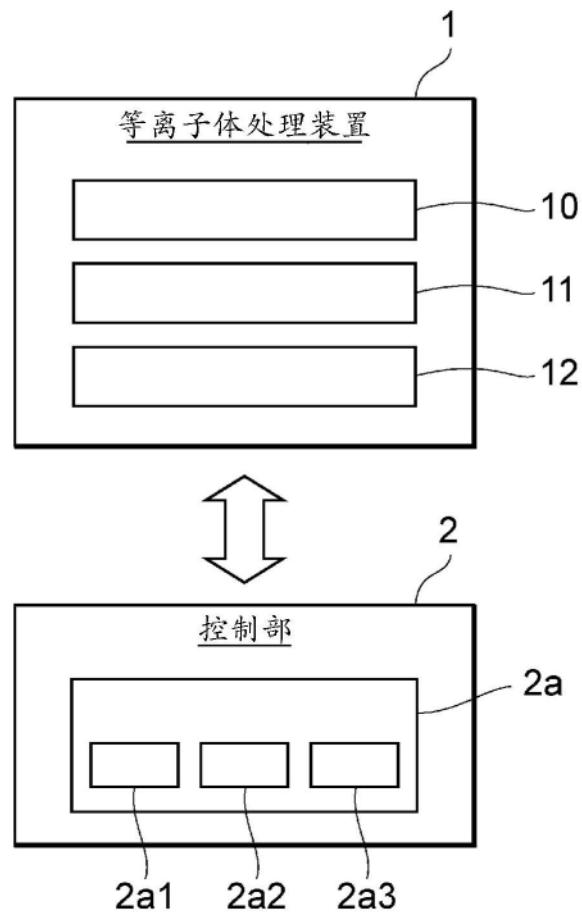


图2

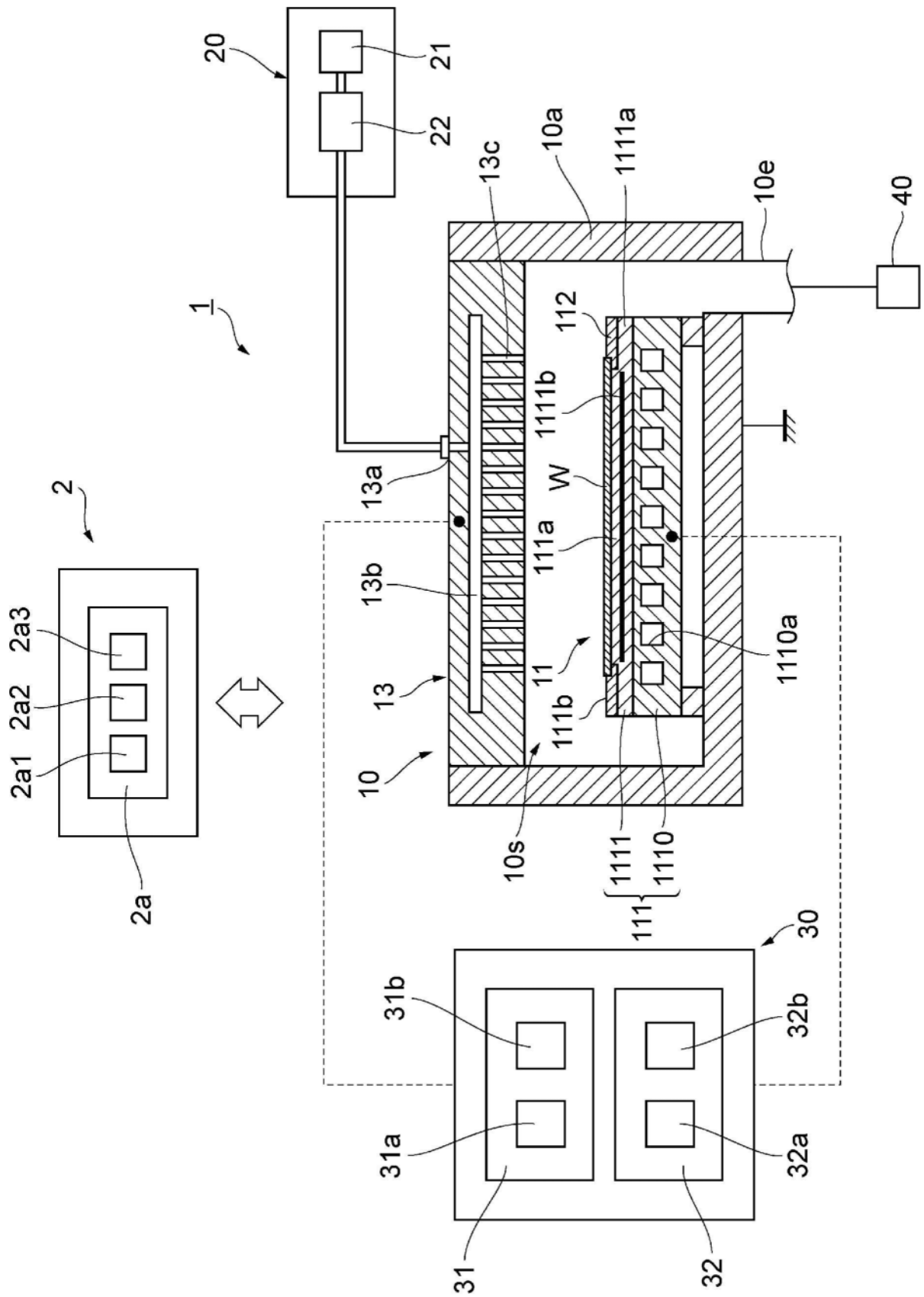


图3

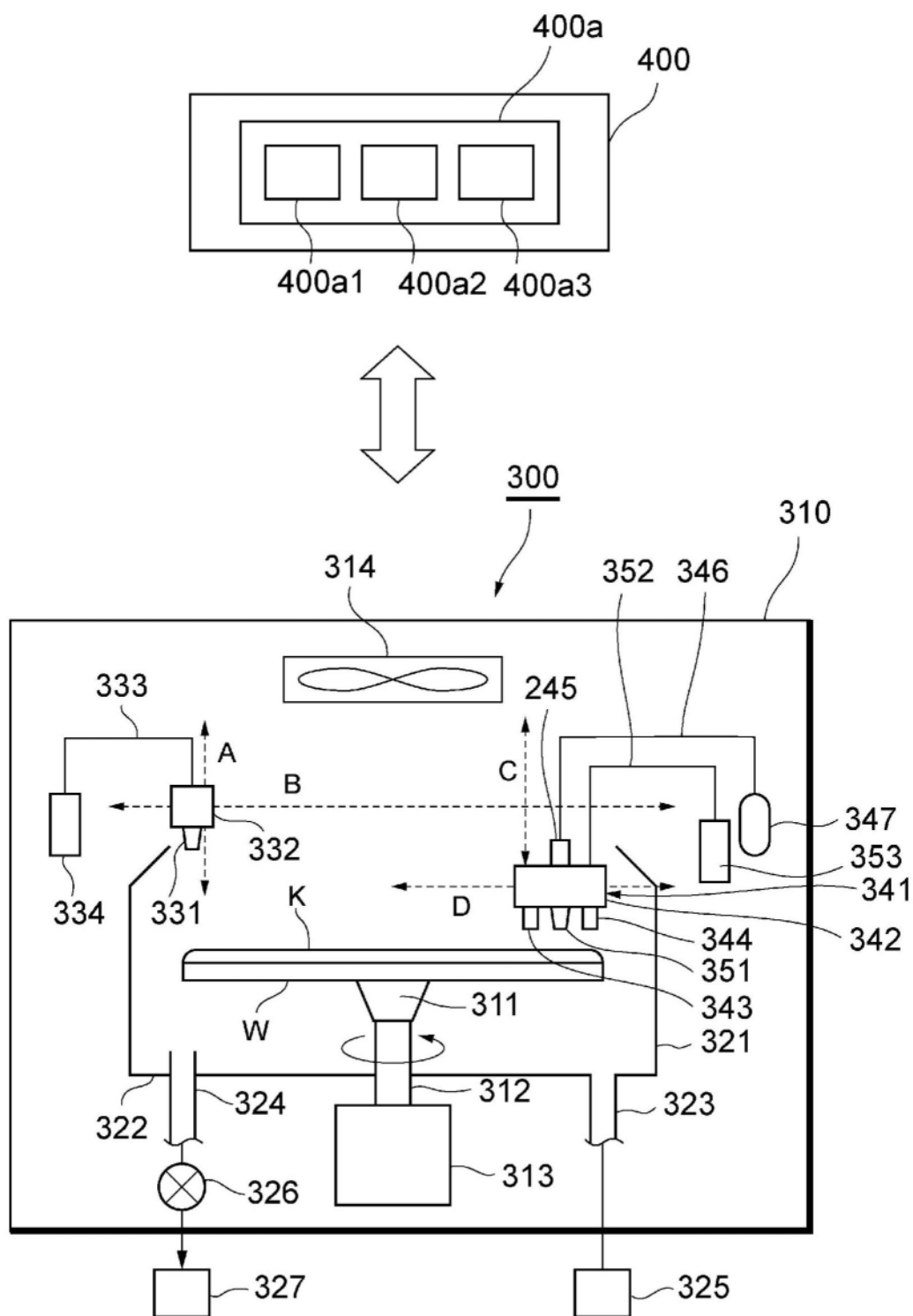


图4

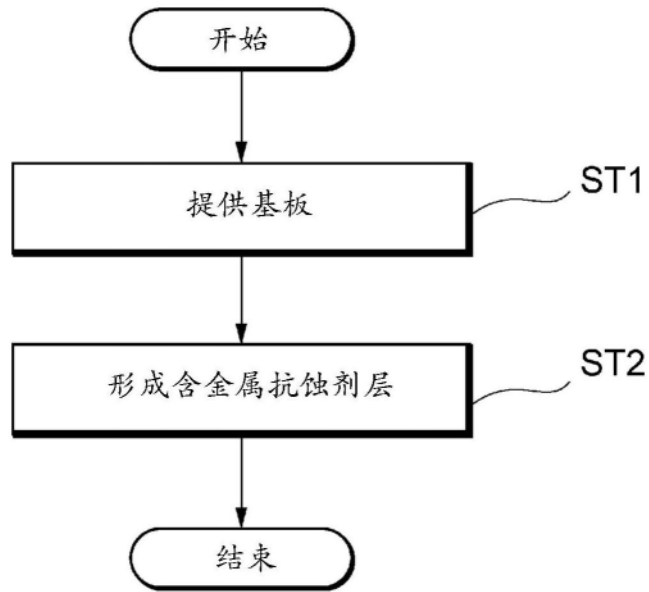


图5

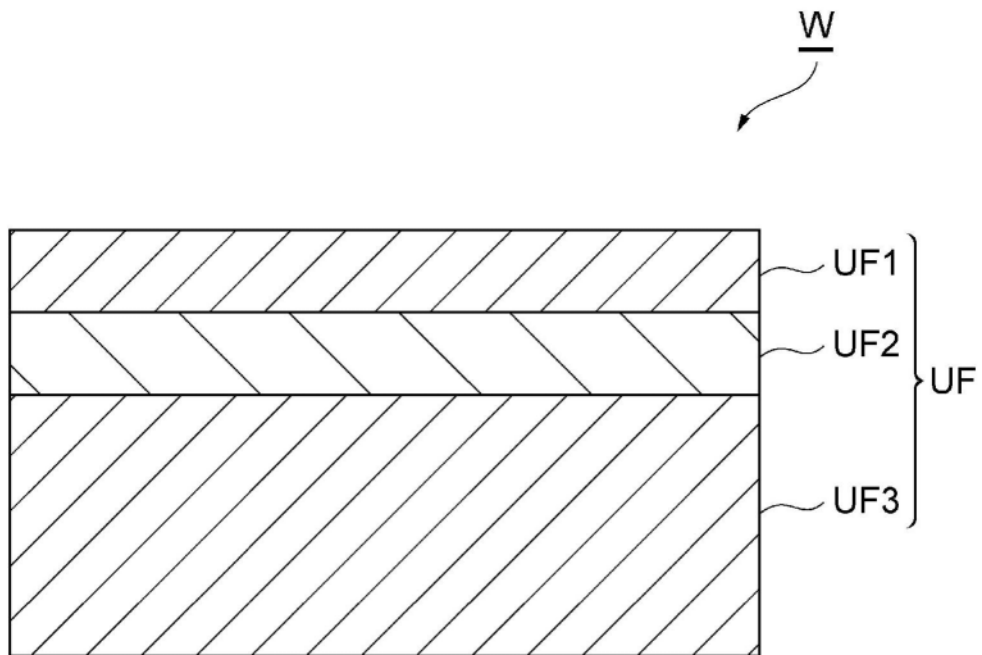


图6

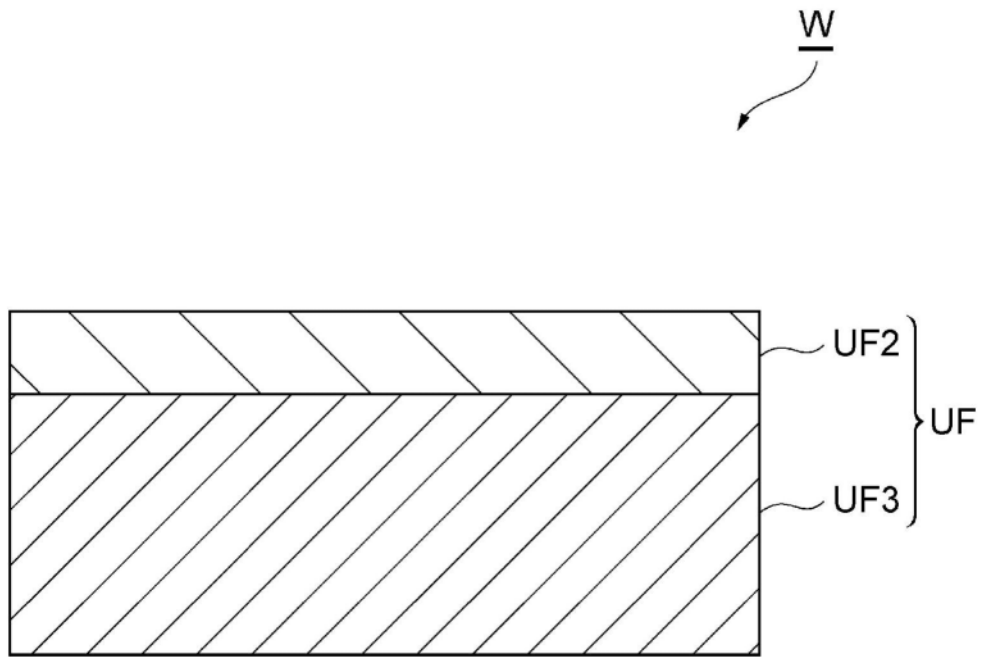


图7

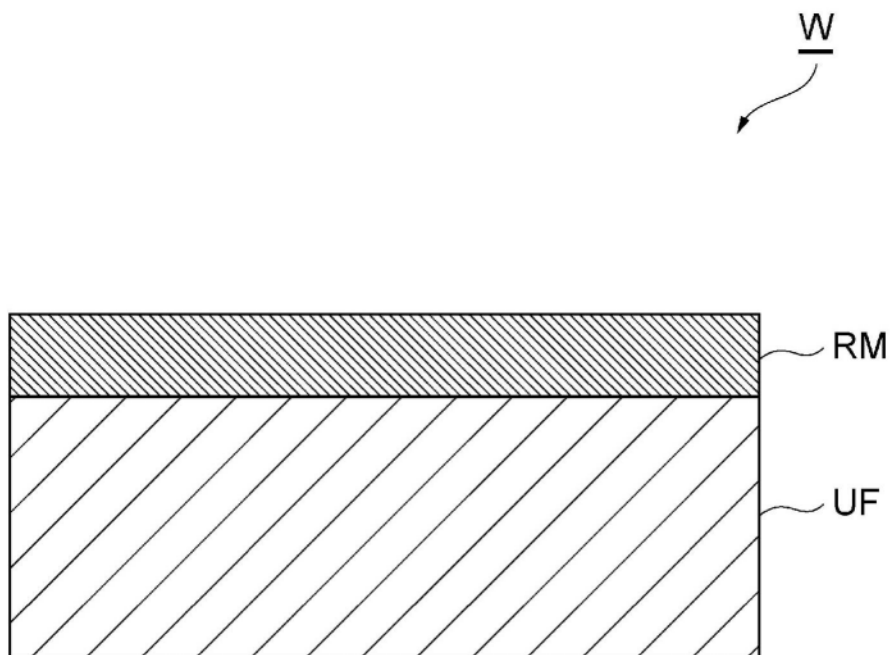


图8

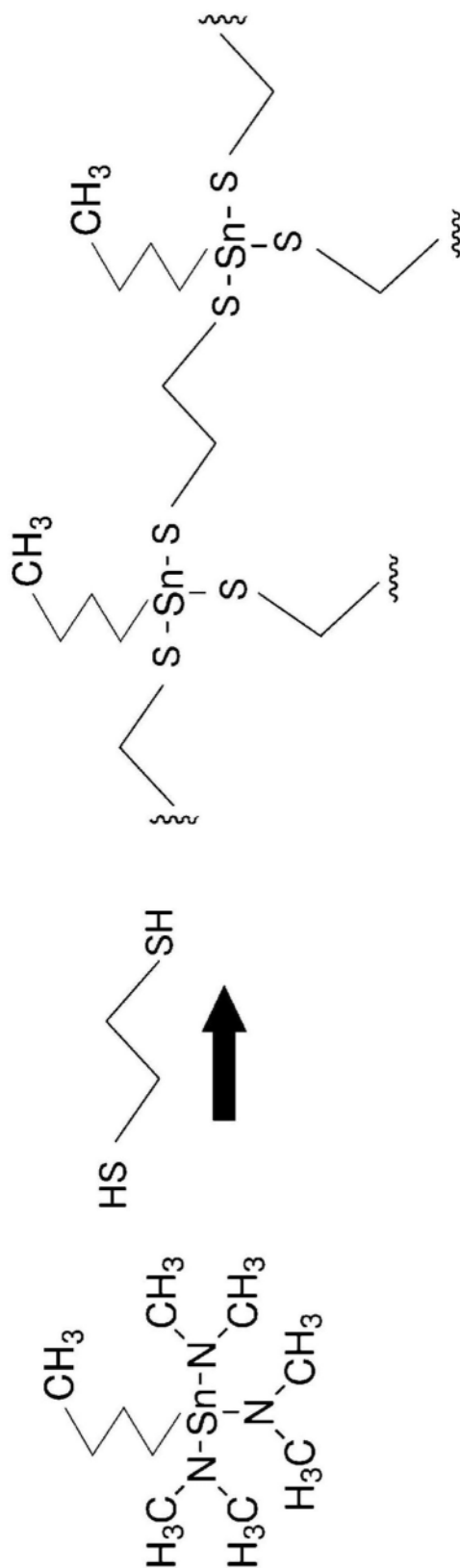


图9

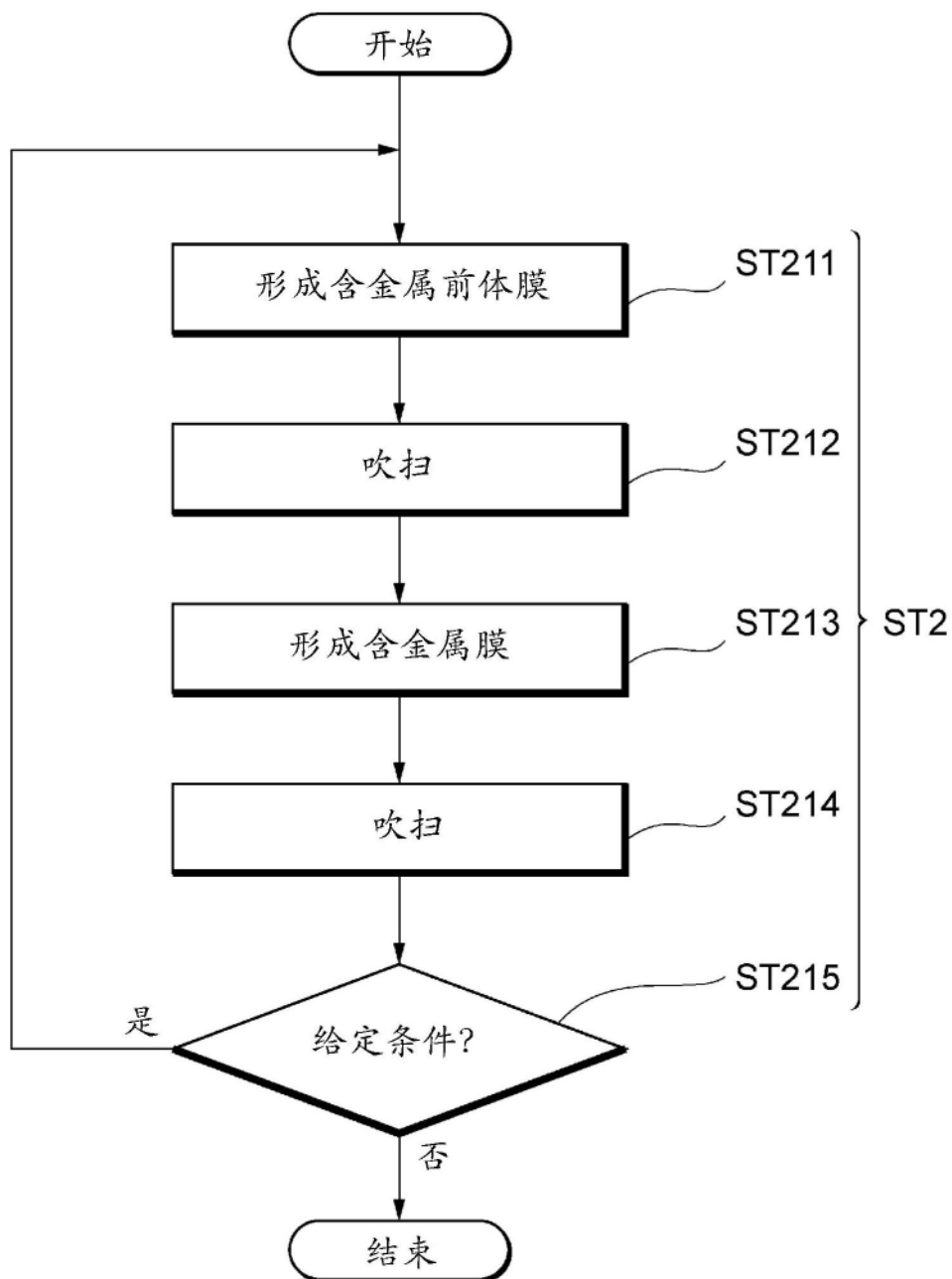


图10

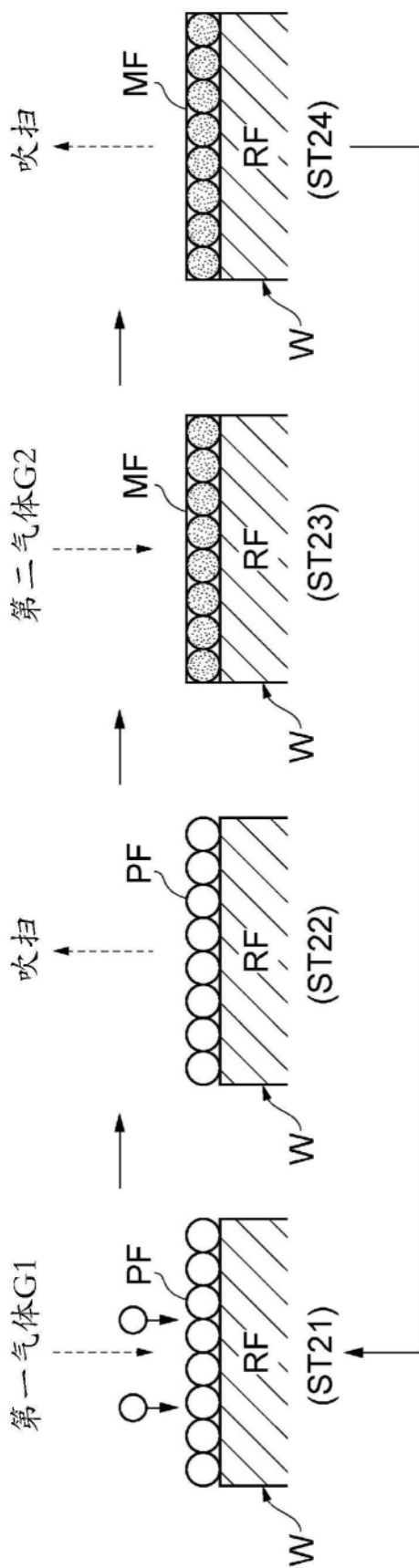


图11

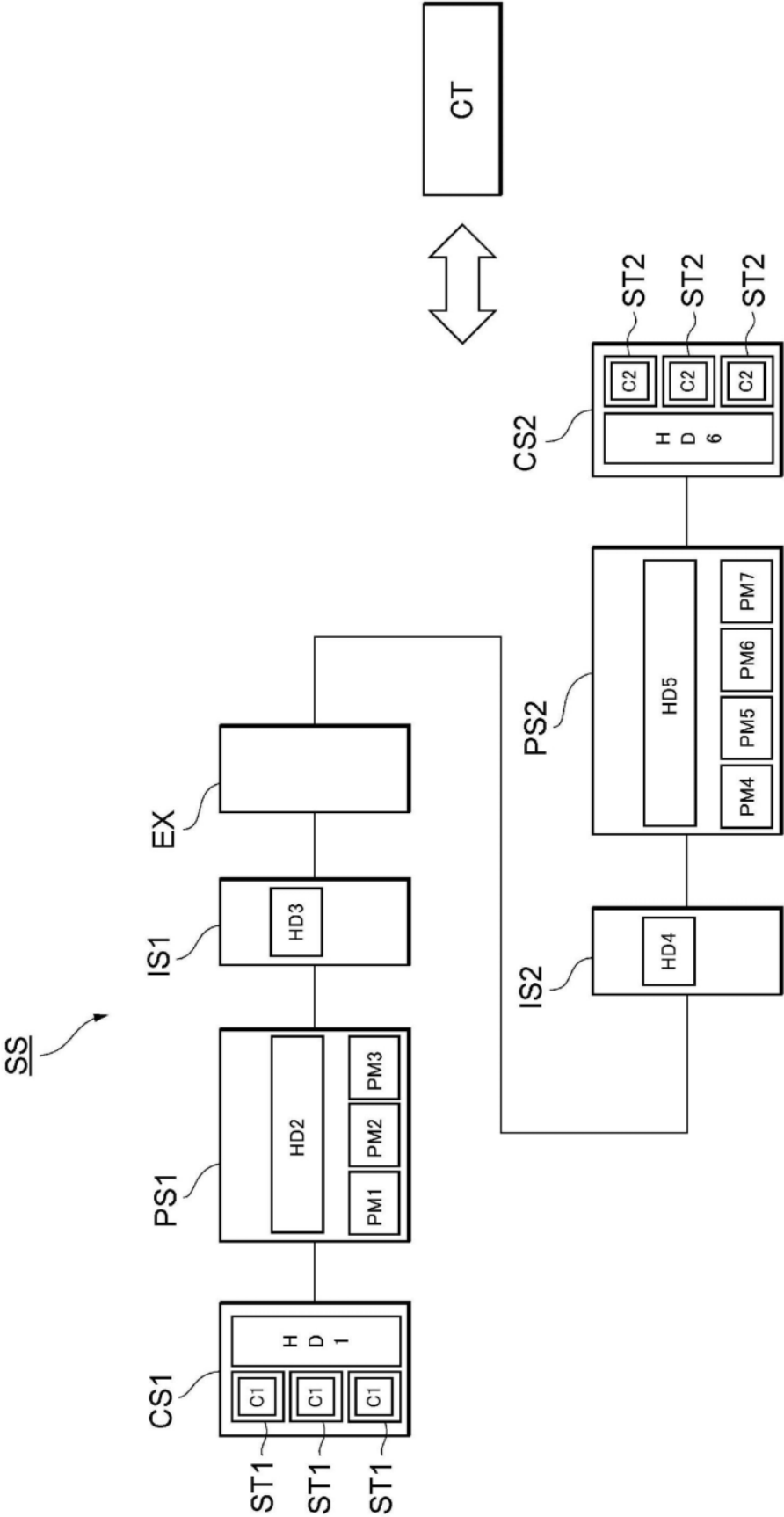


图12

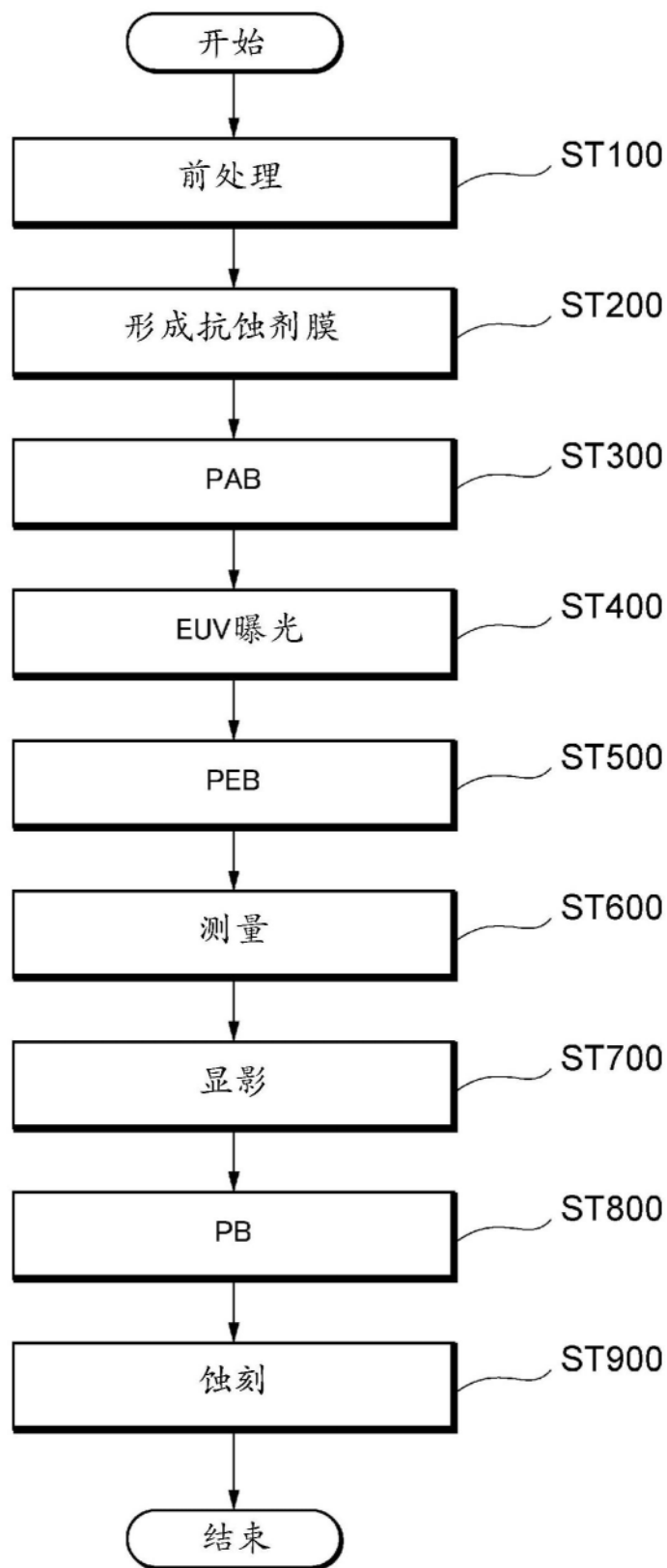


图13